

Von C<sub>2</sub>  
über kinetisch stabilisierte Ditetreline  
zu Polyguanidinen.

Quantenchemische Untersuchungen zu  
Bindungsverhältnissen und Reaktivität.

Dissertation

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von  
M. Sc.  
Markus R. Hermann  
aus  
Alsfeld

Marburg, 2015

Erstgutachter: Prof. Dr. Gernot Frenking

Zweitgutachter: Dr. Ralf Tonner

Tag der Einreichung: 16.10.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2015

Hochschulkennziffer: 1180

English Title:

From  $C_2$  to kinetically stabilised ditetrels to polyguanidines. Quantum chemical investigations to bonding situations and reactivity.

Originaldokument gespeichert auf dem Publikationsserver der  
Philipps-Universität Marburg  
<http://archiv.ub.uni-marburg.de>



Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer  
Creative Commons  
Namensnennung  
Keine kommerzielle Nutzung  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen  
3.0 Deutschland Lizenz.

Die vollständige Lizenz finden Sie unter:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>





# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>v</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1 Die Schrödingergleichung . . . . .	1
1.1.1 Eigenschaften von Wellenfunktionen . . . . .	2
1.1.2 Das Variationsprinzip . . . . .	3
1.1.3 Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	3
1.2 Ab-initio-Verfahren . . . . .	4
1.2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren . . . . .	4
1.2.2 Der LCAO-Ansatz nach Roothan und Hall . . . . .	7
1.3 Korrelationsmethoden . . . . .	9
1.3.1 Konfigurationswechselwirkung . . . . .	10
1.3.2 Coupled-Cluster . . . . .	11
1.3.3 Störungstheorie . . . . .	11
1.3.4 Explizit korrelierte Methoden . . . . .	13
1.4 Multireferenzmethoden . . . . .	13
1.5 Die Dichtefunktionaltheorie . . . . .	14
1.5.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . . .	15
1.5.2 Der Kohn-Sham-Ansatz . . . . .	16
1.5.3 Austausch-Korrelations-Funktionale . . . . .	17
1.5.4 Dispersionskorrektur für Dichtefunktionaltheorie . . . . .	19
1.6 Basissätze . . . . .	21
1.7 Strukturoptimierung und Frequenzrechnungen . . . . .	23
1.8 Analyse der chemischen Bindung . . . . .	27
1.8.1 Energiedekompositionsanalyse . . . . .	27
1.8.2 Effektive Bindungsordnung . . . . .	29

<b>2</b>	<b>Die Bindungssituation in C<sub>2</sub></b>	<b>33</b>
2.1	Methoden . . . . .	35
2.2	Die Bindungsdissoziationsenergie für C <sub>2</sub> . . . . .	35
2.3	Analyse der Wellenfunktion . . . . .	37
2.4	Berechnung der Kraftkonstanten . . . . .	39
2.5	Berechnung angeregter Zustände . . . . .	40
2.6	Zusammenfassung . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Die Bindungssituation in Ditetrelenen</b>	<b>45</b>
3.1	Einleitung . . . . .	45
3.2	Nomenklatur und Methoden . . . . .	48
3.3	Untersuchungen von MeGeGeMe . . . . .	49
3.4	Untersuchungen von Me <sub>2</sub> NGeGeNMe <sub>2</sub> . . . . .	56
3.5	Untersuchungen von Me <sub>2</sub> NSiSiNMe <sub>2</sub> . . . . .	62
3.6	Untersuchungen von Me <sub>2</sub> NSnSnNMe <sub>2</sub> . . . . .	69
3.7	Untersuchungen von Ar'GeGeAr' . . . . .	75
3.8	Untersuchungen von L*GeGeL* . . . . .	84
3.9	Untersuchungen von L <sup>†</sup> GeGeL <sup>†</sup> . . . . .	91
3.10	Untersuchungen von L <sup>†</sup> SiSiL <sup>†</sup> . . . . .	97
3.11	Untersuchungen von L <sup>†</sup> SnSnL <sup>†</sup> . . . . .	100
3.12	Zusammenfassung . . . . .	103
<b>4</b>	<b>Die Reaktion von Ditetrelenen mit Wasserstoff</b>	<b>107</b>
4.1	Nomenklatur und Methoden . . . . .	107
4.2	Die Reaktion von Me <sub>2</sub> NGeGeNMe <sub>2</sub> mit Wasserstoff . . . . .	107
4.3	Die Reaktion von Me <sub>2</sub> NSiSiNMe <sub>2</sub> und Me <sub>2</sub> NSnSnNMe <sub>2</sub> mit Wasserstoff . . . . .	111
4.4	Die Reaktion von L*GeGeL* L <sup>†</sup> GeGeL <sup>†</sup> und L <sup>†</sup> SnSnL <sup>†</sup> mit Wasserstoff . . . . .	113
4.5	Die Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff . . . . .	116
4.6	EDA-NOCV von TS1-2 . . . . .	120
4.7	EDA-NOCV von TS3-6+7 . . . . .	130
4.8	EDA-NOCV von TS4-5 . . . . .	134
4.9	EDA-NOCV von TS3-5 . . . . .	138

4.10 Zusammenfassung . . . . .	142
<b>5 Ringschlusskondensationspolymerisation von Guanidin mit Triaminen</b>	<b>145</b>
5.1 Einleitung und Nomenklatur . . . . .	145
5.2 Methoden . . . . .	147
5.3 Die Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Diethylentriamin. . . . .	147
5.4 Die Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Ethylen-Propylen-Triamin.	149
5.5 Die Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Dipropylentriamin und Propylen-Butylen-Triamin. . . . .	151
5.6 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	153
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>157</b>
<b>7 Summary</b>	<b>161</b>
<b>8 Anhang</b>	<b>I</b>
8.1 Untersuchungen von PhGeGePh . . . . .	I
8.2 Vergleich der Ergebnisse der EDA-NOCV mit TPSS und BP86 . . . . .	XIII
8.3 Zusätzliche Ergebnisse der EDA-NOCV von TS3-6+7 . . . . .	XIV
8.4 Zusätzliche Ergebnisse der EDA-NOCV von TS4-5 . . . . .	XXI
8.5 Absolute Energien und Geometrien der berechneten Verbindungen . . .	XXVIII
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XXIX</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XLI</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XLIX</b>
<b>Danksagung</b>	<b>LIII</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>LV</b>



# Vorwort

Die Beschreibung von Molekülen mit Hilfe der Quantenchemie hat seit ihren Anfängen zu einem besseren Verständnis der chemischen Bindung beigetragen und umfasst heutzutage eine Vielzahl von Methoden, Ansätzen und Entwicklungen. Die wichtigsten Methoden und Ansätze werden in Kapitel 1 vorgestellt.

Durch quantenchemische Methoden lassen sich Moleküle, die synthetisch nur schwer oder gar nicht zugänglich sind, sowie Moleküle, welche über ungewöhnliche Bindungsverhältnisse verfügen, analysieren. Dabei kann es vorkommen, dass in Abhängigkeit der gewählten Methode die Bindungsverhältnisse anders dargestellt werden. Dies wird am Beispiel von  $C_2$  ersichtlich, welches in Kapitel 2 analysiert wird.

Die schwereren Homologen von Ethin  $HEEH$  ( $E=Si, Ge, Sn, Pb$ ) besitzen ungewöhnliche Bindungssituationen. Sie sind im Gegensatz zu Ethin nicht linear, sondern weisen eine *trans-bent* Geometrie auf. Durch die Substitution des Wasserstoffs mit Arylliganden sind Verbindungen mit  $E-E$ -Mehrfachbindungen synthetisiert worden. Werden statt Arylliganden Aminoliganden verwendet, ändert sich die Struktur deutlich. Dieses Verhalten wird in Kapitel 3 analysiert.

Die Quantenchemie erlaubt auch die Berechnung von Reaktionsmechanismen. Dadurch lassen sich postulierte Reaktionsmechanismen überprüfen und deren Plausibilität belegen. In Kapitel 4 wird die Reaktion verschieden substituierte schwererer Homologe von Ethin mit Wasserstoff berechnet, um die je nach Substituent auftretenden verschiedenen Reaktionsprodukte zu erklären.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit beschäftigt sich mit Polymerreaktionen. Bei der Reaktion von Guanidin mit verschiedenen Triaminen werden als Reaktionsprodukte Oligomere mit oder ohne Heterozyklus gefunden. In Kapitel 5 werden die thermodynamischen Daten der Untersuchung der Reaktionsprodukte vorgestellt.

Diese Dissertation entstand von 2012 bis 2015 unter der Betreuung von Prof. Dr. Gernot Frenking an der Philipps-Universität Marburg. In dieser Zeit gab es mehrere

Kooperationen mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Jones in Melbourne, mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Herbert Roesky in Bochum und der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Seema Agarwal in Bayreuth.

Einige Ergebnisse dieser Dissertation sind bereits publiziert worden.<sup>1</sup>

Marburg, im Oktober 2015

Markus R. Hermann

---

<sup>1</sup>J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8611–8614, G. Frenking, M. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5922–5925, J. A. Gámez, M. Hermann, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2493–2501, T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10199–10203, M. Hermann, C. Goedecke, C. Jones, G. Frenking, *Organometallics* **2013**, *32*, 6666–6673, K. C. Mondal, H. W. Roesky, B. Dittrich, N. Holzmann et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15990–15993, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. Hermann et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11817–11821, T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3028–3031, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, R. R. Aysin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8919–8922, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, E. Carl et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1770–1773, M. Hermann, C. Jones, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6482–6490, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4089–4094, T. J. Hadlington, J. Li, M. Hermann, A. Davey et al., *Organometallics* **2015**, *34*, 3175–3185, T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Sci.* **2015**, DOI 10.1039/C5SC03376D.







# 1 Theoretische Grundlagen

In dem folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden skizziert und auf deren Grundlagen eingegangen. Es basiert zum Teil auf meiner im Jahre 2013 der Philipps-Universität Marburg vorgelegten Masterarbeit,<sup>[15]</sup> wurde überarbeitet und auf den aktuellen Stand der Forschung gebracht. Für detailliertere Herleitungen und Diskussionen sei auf die gängigen Lehrbücher verwiesen.<sup>[16–22]</sup>

## 1.1 Die Schrödingergleichung

Nach den Postulaten der Quantenmechanik lässt sich ein quantenmechanisches System vollständig durch eine zu ihm gehörende Wellenfunktion  $\Psi$  beschreiben. Obwohl  $\Psi$  selbst nicht observabel ist, wird durch das Einwirken eines Operators  $\hat{O}$  auf die Wellenfunktion der Erwartungswert  $O$  erhalten.

Im Jahre 1926 postulierte Schrödinger die nach ihm benannte Schrödingergleichung<sup>[23]</sup> (Gl. 1), welche es in der zeitunabhängigen und nicht-relativistischen Form

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

ermöglicht, die Energie eines Systems zu berechnen.  $\hat{H}$  ist hierbei der Hamilton-Operator. Dieser lautet in atomaren Einheiten

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A^N \frac{1}{m_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_i^n \sum_{j>i}^N \frac{Z_A}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} \quad (2)$$

und beschreibt die Wechselwirkung zwischen allen Elektronen und Atomkernen in einem System. Dabei bezeichnen  $i$  und  $j$  die Elektronen in einem  $n$ -Elektronen-System,  $A$  und  $B$  die Atomkerne mit der Kernladungszahl  $Z_A$  sowie der Masse  $m_A$  und  $r$  be-

zeichnet den Abstand zweier Teilchen. Der erhaltene Erwartungswert ist die Energie des Systems. Dabei beschreibt  $\hat{T}_e$  die kinetische Energie der Elektronen,  $\hat{T}_N$  die kinetische Energie der Kerne,  $\hat{V}_{Ne}$  die Kern-Elektron-Anziehung,  $\hat{V}_{ee}$  die Elektron-Elektron-Abstoßung und  $\hat{V}_{NN}$  die Kern-Kern-Abstoßung.  $\nabla^2$  steht für die zweite Ableitung nach allen Raumrichtungen.

Die Schrödinger-Gleichung ist nur für ein 2-Teilchen-Problem exakt lösbar - bei mehr als zwei Teilchen wird von Mehrteilchenproblemen gesprochen, welche nur näherungsweise gelöst werden können.

### 1.1.1 Eigenschaften von Wellenfunktionen

Für eine physikalisch sinnvolle Wellenfunktion müssen einige Rahmenbedingungen erfüllt werden. So kann das Quadrat der Wellenfunktion als Aufenthaltswahrscheinlichkeit interpretiert werden. Weiterhin muss sie eindeutig, stetig differenzierbar sowie quadratisch integrierbar sein.

Aus dem Pauli-Prinzip folgt, dass sich bei einem Austausch zweier Fermionen das Vorzeichen der Wellenfunktion ändern muss:

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_i, x_j, \dots x_n) = -\Psi(x_1, x_2 \dots x_j, x_i, \dots x_n) \quad (3)$$

Es resultiert das Austauschverbot, welches besagt, dass sich die Elektronen eines Systems in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden müssen, da ansonsten

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_i, x_i, \dots x_n) = -\Psi(x_1, x_2 \dots x_i, x_i, \dots x_n)$$

gelten würde, was nur für  $\Psi = 0$  gilt und somit keine physikalisch sinnvolle Lösung darstellt.

### 1.1.2 Das Variationsprinzip

Nach dem Variationsprinzip ist die Energie jeder beliebigen, jedoch physikalisch sinnvollen Wellenfunktion  $\Psi_T$ , nie kleiner als die Energie der exakten Wellenfunktion  $\Psi_0$  des Systems.

$$E_T \geq E_0 \quad \text{mit} \quad \mathbf{H}\Psi_T = E_T\Psi_T \quad (4)$$

Es ist zu beachten, dass es Methoden gibt, die dem Variationsprinzip gehorchen. Diese werden als variationell bezeichnet. Als nicht-variationelle werden Methoden bezeichnet, für die das Variationsprinzip nicht gilt.

### 1.1.3 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Bei der Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[24]</sup> wird ausgenutzt, dass die Masse der Elektronen im Vergleich zur Masse der Atomkerne vernachlässigbar gering ist. So bewegen sich die Elektronen wesentlich schneller als die Atomkerne. Anders ausgedrückt bewegen sich die Elektronen im Feld der ruhenden Kerne. Durch diese Annahme ist es möglich, den Hamilton-Operator zu vereinfachen, indem die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt und die Kern-Kern-Abstoßung als konstant angesehen wird. Dadurch ist der elektronische Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

gegeben, mit welchem die elektronische Energie  $E_{el}$  erhalten wird. Damit gilt:

$$\hat{H}_{el}\Psi = E_{el}\Psi \quad (6)$$

Die Gesamtenergie des Systems wird über die Addition der elektronischen Energie mit dem Beitrag der Kern-Kern-Abstoßung  $V_{NN}$  erhalten.

$$E_{ges} = E_{el} + E_{NN} = E_{el} + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (7)$$

Da im Folgenden ausschließlich auf die Berechnung der elektronischen Energie eingegangen wird, wird auf den Index *el* verzichtet.

## 1.2 Ab-initio-Verfahren

Als *ab-initio*-Verfahren werden Methoden bezeichnet, bei welchen für die Lösung der Schrödinger-Gleichung ausschließlich Naturkonstanten verwendet werden. Es erfolgt keine Anpassung von Parametern an experimentelle Daten.

### 1.2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Das Hartree-Fock-Verfahren<sup>[25–27]</sup> ist eine sehr erfolgreiche Methode zur quantenchemischen Beschreibung von Molekülen, auf der auch die Gruppe der *post-Hartree-Fock*-Methoden aufbaut. Dabei wird die Wellenfunktion als Slater-Determinante<sup>[28]</sup> beschrieben:

$$\Phi_{SD}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \chi_3(x_1) & \dots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \chi_3(x_2) & \dots & \chi_n(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \chi_3(x_n) & \dots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix}. \quad (8)$$

Die einzelnen Matrixelemente stellen orthonormierte Einelektronenwellenfunktionen dar.  $\chi$  besteht aus einem Raumorbital  $\phi$  und einer Spinfunktion  $\alpha(\omega)$  bzw.  $\beta(\omega)$ . Das Einsetzen der Slaterdeterminante  $\Phi_{SD}$  in die Schrödinger-Gleichung, Multiplikation von links mit  $\Phi_{SD}$  sowie Integration führt zu:

$$E(\Phi_{SD}) = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^n \langle \chi_i(x_1) | \hat{h}_i | \chi_i(x_1) \rangle \quad (9)$$

$$+ \sum_i^n \sum_{j>i}^n (\langle \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \rangle - \langle \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i(x_2) \chi_j(x_1) \rangle) \quad (10)$$

mit dem Ein-Elektronen-Operator  $\hat{h}_i = -\nabla_i^2 + \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$ .

Im Folgenden werden die einzelnen Integrale abgekürzt als:

$$h_{ii} = \sum_i^n \langle \chi_i(x_1) | \hat{h}_i | \chi_i(x_1) \rangle \quad (11)$$

$$J_{ij} = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \langle \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \rangle \quad (12)$$

$$K_{ij} = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \langle \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i(x_2) \chi_j(x_1) \rangle \quad (13)$$

$h_{ii}$  ist ein Ein-Elektronen-Integral und beschreibt die kinetische Energie der Elektronen sowie die Kern-Elektron-Wechselwirkung;  $J_{ij}$  ist ein Zwei-Elektronen-Integral und beschreibt die Coulomb-Abstoßung zwischen zwei Elektronen. Das Integral  $K_{ij}$  ist ein Ergebnis aus der Beschreibung der Wellenfunktion als Determinante und wird als Austauschwechselwirkung bezeichnet. Dieser Term tritt nur zwischen Elektronen gleichen Spins auf und kann als Verminderung der Coulomb-Wechselwirkung angesehen werden, da sich Elektronen gleichen Spins nicht im gleichen Raumbereich aufhalten dürfen.

Als Energie einer Slaterdeterminante ergibt sich somit:

$$E = \sum_i^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (14)$$

Für geschlossenschalige Systeme wird über alle besetzten Raumorbitale  $orb$  integriert. Es ergeben sich für die Wechselwirkungen zweier Orbitale jeweils vier verschiedene Kombinationen für die Coulomb-Wechselwirkung sowie vier Kombinationen für die Austauschwechselwirkung. Bei der Austauschwechselwirkung heben sich, durch die Verwendung einer Slaterdeterminante als Wellenfunktion, zwei Kombinationen mit unterschiedlichen Spins auf. Es gilt:

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_i^{orb} h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^{orb} \sum_j^{orb} (4J_{ij} - 2K_{ij}) \\ &= 2 \sum_i^{orb} h_{ii} + \sum_i^{orb} \sum_j^{orb} (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (15)$$

Zur Verbesserung der Wellenfunktion muss nach dem Variationstheorem die Energie der Wellenfunktion minimiert werden. An einem Minimum muss gelten:

$$\frac{\delta E [\chi_i]}{\delta \chi} = 0 \quad (16)$$

Um eine analytische Lösung zu finden, ist es notwendig, dass alle Orbitale voneinander unabhängig sind. Dies gilt allerdings nur für  $(n - 1)$  Orbitale, da das Orbital  $n$  so gewählt werden muss, dass die Normierungsfunktion erfüllt ist. Durch die Verwendung von *Lagrangeschen* Multiplikatoren ist es jedoch möglich, dies zu umgehen. Dazu werden die Multiplikatoren  $\lambda$  gerade so gewählt, dass der zusätzliche Summand Null ergibt.

$$L [\chi_i] = E \chi_i - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0 \quad (17)$$

Durch eine infinitesimal kleine Änderung eines Spinorbitals

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta \chi_a \quad (18)$$

ergibt sich

$$\left[ h_i + \sum_{b=1}^N \hat{J}_{bi} - \hat{K}_{bi} \right] \chi_{ai} = \sum_{b=1}^N \lambda_{ba} \chi_{bi}. \quad (19)$$

Diese Gleichung kann durch Einführen des Fock-Operators  $\hat{f}$  vereinfacht werden zu:

$$\hat{f} \chi_a = \left[ h_i + \sum_{b=1}^N \hat{J}_{bi} - \hat{K}_{bi} \right] \chi_{ai}. \quad (20)$$

Die erhaltene Hartree-Fock-Gleichung ist keine Eigenwertgleichung. Durch eine unitäre Transformation ist es jedoch möglich, eine Eigenwertgleichung zu erhalten. Dabei ändert sich die Energie der Eigenwerte nicht. Die unitäre Transformation wird so gewählt,

dass die Matrix der *Lagrangeschen* Multiplikatoren diagonalisiert wird. Daraus folgt die kanonische Hartree-Fock Gleichung:

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \epsilon_{a,i}|\chi_a\rangle. \quad (21)$$

Die Diagonalelemente  $\epsilon_i$  der Matrix der *Lagrangeschen* Multiplikatoren entsprechen den Orbitalenergien der Spinorbitale.

Obwohl Gleichung 21 wie eine Eigenwertgleichung aussieht, sind die einzelnen  $\chi_i$  jeweils abhängig vom Ergebnis der anderen  $(n - 1) \chi_j$ . Es ist deshalb notwendig, die Gleichung iterativ zu lösen. Die Energie eines Elektrons wird im mittleren Feld aller anderen Elektronen berechnet. Deshalb wird das Hartree-Fock-Verfahren auch als *mean-field-Methode* bezeichnet.

Der Fock-Operator ergibt durch Multiplikation von  $|\chi_i\rangle$  von rechts wieder die Integrale  $h_{ii}$ ,  $K_{ij}$  sowie  $J_{ij}$ . Dabei werden die Zwei-Elektronen-Integrale doppelt gezählt, da sie in jedem Orbital einmal beachtet werden, jedoch nur einmal in jeder Orbitalwechselwirkung vorkommen. Deshalb muss der Zwei-Elektronen-Teil halbiert werden. Für die Gesamtenergie des Systems ergibt sich:

$$E = \sum_i^{orb} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij}). \quad (22)$$

Da die Bestimmung und Optimierung dieser Orbitale sehr aufwendig ist, wurde von Roothan und Hall eine Linearkombination von Atomorbitalen für die Molekülorbitale vorgeschlagen.

### 1.2.2 Der LCAO-Ansatz nach Roothan und Hall

Beim LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals) nach Roothan<sup>[29]</sup> und Hall<sup>[30]</sup> werden Atomorbitale als Basisfunktionen eingeführt (siehe 1.6). Die Molekülorbitale  $\phi_i$  werden nun als Linearkombination von Atomorbitalen  $\psi_i$  entwickelt. Der Expansionskoeffizient wird optimiert, während die Atomorbitale nicht optimiert werden.

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu,i} \psi_{\mu} \quad (23)$$

Es ist möglich, durch die Linearkombination der an den Atomen lokalisierten Orbitalen jede beliebige Funktion darzustellen. Dies wird als Basissatzlimit bezeichnet. Jedoch ist dafür eine unendlich Anzahl an Atomorbitalen notwendig. Da jedoch nur eine begrenzte Anzahl an Atomorbitalen verwendet werden kann, müssen diese so gewählt werden, dass mit möglichst wenigen Basisfunktionen eine möglichst gute Beschreibung der Molekülorbitale erhalten wird.

Bei Verwendung der LCAO-Ansatzes folgt aus Gleichung 21:

$$\hat{f} \sum_{\mu} c_{\mu i} |\psi_{\mu}\rangle = \epsilon_{ai} \sum_{\mu} c_{\mu i} |\psi_{\mu}\rangle \quad (24)$$

Durch Multiplikation von  $\langle\psi_{\nu}|$  von links sowie anschließender Integration wird aus der Integro-Differential-Gleichung die Matrix-Gleichung

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} \langle\psi_{\nu}|\hat{f}|\psi_{\mu}\rangle = \epsilon_{ai} \sum_{\mu} c_{\mu i} \langle\psi_{\nu}|\psi_{\mu}\rangle \quad (25)$$

Durch die Definition einer Überlappmatrix **S** mit:

$$\mathbf{S}_{\mu\nu} = \langle\psi_{\mu}|\psi_{\nu}\rangle \quad (26)$$

sowie einer Fockmatrix

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \langle\psi_{\mu}|\hat{f}|\psi_{\nu}\rangle \quad (27)$$

mit der Koeffizientenmatrix **C**, welche die Expansionskoeffizienten enthält, und der Matrix der Orbitalenergien  $\epsilon$ , wird die Roothan-Hall-Gleichung

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (28)$$



erhalten. Die Roothan-Hall-Gleichung muss wie die Hartree-Fock-Gleichung iterativ gelöst werden, da die Änderung eines Orbitals alle anderen Orbitale verändert. Dazu wird im SCF-Verfahren (self-consistent field) eine Dichtematrix definiert, für die gilt:

$$\mathbf{P}_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{orb} \psi_\mu \psi_\nu \quad (29)$$

$$= 2 \sum_i^{orb} \mathbf{C}_{\mu i} \mathbf{C}_{\nu i} \quad (30)$$

Die Dichtematrix ist unbekannt und wird zu Beginn eines SCF-Zyklus geraten. Mit Hilfe dieser Dichtematrix wird die Fockmatrix berechnet. Dabei werden neue Expansionskoeffizienten erhalten, aus denen eine neue Koeffizientenmatrix generiert und die neue Dichtematrix bestimmt wird. Der Prozess des Lösen der Roothan-Hall-Gleichung mit ständig verbesserten Dichtematrizen wird so lange fortgesetzt, bis die Änderungen in der Dichtematrix und der Energie unter einem vorher gewählten Konvergenzkriterium liegen.

## 1.3 Korrelationsmethoden

Die Differenz aus der exakten, nicht relativistischen Energie des Systems  $E_{real}$  und der Hartree-Fock Energie im Basissatzlimit  $E_{HF}$  wird als Korrelationsenergie bezeichnet

$$E_{corr} = E_{real} - E_{HF} \quad (31)$$

Die Korrelationsenergie kann dynamische Korrelation und statische Korrelation unterteilt werden. Im Hartree-Fock-Ansatz wird ein Elektron im mittleren Feld aller anderen Elektronen beschrieben. Da sich mit der Bewegung eines Elektrons auch das Potential für die anderen Elektronen ändert, vermeiden Elektronen eine zu starke Annäherung. Dies wird als dynamische Korrelation bezeichnet. Im Hartree-Fock-Bild wird diese Korrelation vernachlässigt und somit die Coulomb-Wechselwirkung überschätzt. Systeme, bei welchen mehr als eine Determinante zur korrekten Beschreibung notwendig ist, wer-

den durch das Eindeterminantenbild von Hartree-Fock nur unzureichend beschrieben. Der dabei auftretende Fehler wird als statische Korrelation bezeichnet.

Die wichtigsten Methoden zur Berechnung der Korrelationsenergie auf *ab-initio*-Niveau sind die Konfigurationswechselwirkung, die Störungstheorie sowie der Coupled-Cluster-Ansatz.

### 1.3.1 Konfigurationswechselwirkung

Die Konfigurationswechselwirkungs-Methode (configuration interaction, CI) nutzt eine aus einer Hartree-Fock-Rechnung stammende, optimierte Slaterdeterminante  $\Psi_0$  und versucht, die Energie der Wellenfunktion zu verbessern, in dem die erhaltene Slaterdeterminante mit angeregten Determinanten gemischt wird. Für die CI-Wellenfunktion gilt:

$$\Psi^{CI} = c_0\Psi_0 + \sum_S c_S\Psi^S + \sum_D c_D\Psi^D + \cdots + \sum_N c_N\Psi^N \quad (32)$$

Die Mischungskoeffizienten  $c_i$  werden so optimiert, dass die Energie minimiert wird. Der Anregungsoperator  $\hat{\mathbf{T}}$  wird definiert als

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \cdots + \hat{\mathbf{T}}_N \quad (33)$$

wobei  $\hat{T}_1$  einer Einfachanregung,  $\hat{T}_2$  einer Zweifachanregung etc. entspricht. Werden für ein N-Elektronensystem alle N möglichen Anregungen erfasst, so wird von *full*-CI gesprochen. Aufgrund des Rechenaufwands ist dies nur für sehr kleine Systeme möglich. Deshalb wird oft *truncated*-CI verwendet, bei welchem nicht alle Anregungen beachtet werden. Nach dem *Brillouinschen* Theorem wechselwirkt die einfach angeregte Determinante  $\Psi^S$  nicht direkt mit der Hartree-Fock-Determinante  $\Psi_0$ . Aus diesem Grund wird oft nur die zweifach angeregte Determinante für die Konfigurationswechselwirkung verwendet (CID). Da die einfach angeregten Determinanten jedoch mit den zweifach angeregten Determinanten wechselwirken, haben erstere trotzdem einen Einfluss auf  $\Psi_0$ . Weiterhin ist die einfach angeregte Determinante wichtig zur Berechnung von Ladungsverteilungen, weshalb auch CISD-Rechnungen durchgeführt werden, bei denen  $\Psi_0$ ,  $\Psi^S$  sowie  $\Psi^D$  verwendet werden.

Full-CI ist im Gegensatz zu truncated-CI größenkonsistent. Das Variationsprinzip gilt für beide Ansätze.

### 1.3.2 Coupled-Cluster

Auch im Coupled-Cluster-Ansatz wird über die Verwendung eines Anregungsoperators versucht, die Wellenfunktion zu optimieren. Dieser wird jedoch im Gegensatz zu CI durch einen Exponentialansatz eingeführt:

$$e^{\hat{\mathbf{T}}} = e^{\hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \dots + \hat{\mathbf{T}}_N} \quad (34)$$

Durch Taylorreihenentwicklung folgt:

$$e^{\hat{\mathbf{T}}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{\mathbf{T}}^k}{k!} \quad (35)$$

Dies hat zur Folge, dass selbst, wenn der Anregungsoperator nur Einfach- sowie Zweifachanregungen mit einbezieht, auch höhere Anregungen berücksichtigt werden. Für CCSD ergibt sich aus den Gleichungen 34 und 35:

$$e^{\hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2} = \underbrace{1}_{HF} + \underbrace{\hat{\mathbf{T}}_1}_S + \underbrace{\hat{\mathbf{T}}_2 + \frac{\hat{\mathbf{T}}_1^2}{2}}_D + \underbrace{\frac{2\hat{\mathbf{T}}_1\hat{\mathbf{T}}_2}{2} + \dots}_T + \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{T}}_2^2}{2} + \dots + \dots}_Q \quad (36)$$

Durch die Berücksichtigung höherer Anregungen ist CCSD im Gegensatz zu CISD größenkonsistent. Neben CCSD wird häufig CCSD(T) verwendet, bei welchem der Energiebeitrag der Dreifachanregung durch störungstheoretische Methoden genähert wird.

### 1.3.3 Störungstheorie

Bei einem störungstheoretischen Ansatz wird der Hamiltonoperator in einen ungestörten Teil  $\hat{\mathbf{H}}_0$  und einen Störoperator  $\hat{\mathbf{P}}$  aufgeteilt.

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \lambda \hat{\mathbf{P}} \quad (37)$$

$\lambda$  ist ein dimensionsloser Parameter, welcher Werte zwischen Null und Eins annimmt. Es wird davon ausgegangen, dass der ungestörte Hamiltonoperator den größten Teil der elektrischen Energie liefert und der Störoperator nur eine geringfügige Korrektur darstellt. Die erhaltene Energie sowie die Wellenfunktion kann nun als Taylorreihe nach  $\lambda$  entwickelt werden. Es folgt

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (38)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (39)$$

$E^{(n)}$  beschreibt dabei den Energiebeitrag der Störungstheorie  $n$ -ter Ordnung. Beim Ansatz nach *Møller* und *Plesset*<sup>[31]</sup> wird der ungestörte Hamiltonoperator als Hartree-Fock-Hamiltonoperator

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{f}_{\mathbf{i}} = \sum_{\mathbf{i}} [\mathbf{h}_{\mathbf{i}} + \mathbf{v}_{\mathbf{i}}^{\mathbf{HF}}] \quad (40)$$

eingesetzt. Somit liefert der ungestörte Hamiltonoperator die Summe der Orbitalenergien.  $\hat{\mathbf{P}}$  wird nun so gewählt, dass die doppelt gezählten Elektron-Elektron-Wechselwirkungen wieder korrigiert werden.

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{\mathbf{i} < \mathbf{j}} \mathbf{r}_{\mathbf{ij}}^{-1} - \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{v}_{\mathbf{i}}^{\mathbf{HF}} \quad (41)$$

Damit ergibt sich für die Møller-Plesset-Störungstheorie erster Ordnung die Hartree-Fock Energie.

Für die Energiekorrektur zweiter Ordnung gilt

$$E_0^{(2)} = \sum_{i < j} \sum_{r < s} \frac{|\langle \chi_a \chi_b | | \chi_r \chi_s \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}, \quad (42)$$

wobei  $a$  und  $b$  besetzte Orbitale und  $r$  und  $s$  unbesetzte Orbitale darstellen. Für Moleküle mit kleinem HOMO-LUMO-Abstand wird die Differenz von  $\epsilon_a + \epsilon_b$  und  $\epsilon_r + \epsilon_s$  gering, was dazu führt, dass die Energiekorrektur sehr große Werte annimmt. Für einen solchen Fall liefert die Møller-Plesset-Störungstheorie schlechte Werte.

Alle Ordnungen der Møller-Plesset-Störungstheorie sind größenkonsistent, jedoch nicht variationell.

### 1.3.4 Explizit korrelierte Methoden

Die explizit korrelierten Methoden oder auch R12/F12 Methoden gehen auf Arbeiten von Hylleraas und Slater zurück.<sup>[32,33]</sup> Durch die Erweiterung der Beschreibung einer Wellenfunktion um die Abstände zwischen Elektronen wird der Basissatzfehler deutlich verringert. Durch die R12/F12 Methode ist es möglich, mit einem relativ kleinen Basissatz Genauigkeiten zu erreichen, die besser sind als die gleiche Rechnung mit einem Basissatz, der zwei Ordnungen höher ist.<sup>[34,35]</sup>

## 1.4 Multireferenzmethoden

Die meisten Wellenfunktionen können mit einer Determinante sehr gut beschrieben werden. Es gibt jedoch Systeme, bei denen zur Beschreibung der Wellenfunktion mehrere Determinanten verwendet werden müssen. Als Beispiele seien hier die Dissoziation von Distickstoff oder der Grundzustand des Ozons genannt. Den Fehler, den das Hartree-Fock-Verfahren an dieser Stelle durch die Verwendung einer einzigen Determinante aufweist, wird als statische Korrelation bezeichnet.

Die Wellenfunktion dieser Systeme ist jeweils aus mehreren Determinanten zusammengesetzt. Der Hartree-Fock-Ansatz ist mit seinem Eindeterminantenansatz nicht in der Lage diese Systeme zu beschreiben. Eine Möglichkeit, dieses Problem anzugehen ist die Durchführung einer Konfigurationswechselwirkungsrechnung, bei der sowohl die Orbitale als auch die Koeffizienten variationell optimiert werden. So wird sichergestellt, dass die Orbitale die Wellenfunktion ausreichend gut beschreiben.

$$\Psi_{MCSCF} = c_0\Psi_0 + c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots + c_N\Psi_N \quad (43)$$

Dieser Ansatz wird als Multikonfigurations-SCF, bzw. MCSCF bezeichnet und kann als eigenständige Methode verwendet werden oder aber Orbitale für nachfolgende Rechnungen bereitstellen.

Wichtig für eine MCSCF Rechnung ist die Auswahl des Konfigurationsraumes. In einer *complete active space self consistent field* (CASSCF) Rechnung wird der Orbitalraum in aktive und inaktive Orbitale unterteilt. In der CASSCF Wellenfunktion sind die besetzten inaktiven Orbitale in allen Konfigurationen doppelt besetzt während für die aktiven Orbitale eine Besetzung zwischen null und zwei möglich ist. Während der CASSCF Rechnung werden alle möglichen Determinanten aus den aktiven Orbitalen generiert und die Koeffizienten und Orbitale optimiert. Mit CASSCF ist es möglich den Großteil der statischen Korrelation zu erfassen. Für die Erfassung der dynamischen Korrelation können *post-Hartree-Fock* Verfahren verwendet werden, welche die CASSCF Wellenfunktion als Ausgangspunkt verwenden.

Für die störungstheoretische Berechnung der Korrelationsenergie von Multikonfigurationssystemen muss die Moller-Plesset Störungstheorie erweitert werden. Der Fock-Operator der nullten Ordnung muss auf der CASSCF Wellenfunktion aufbauen. Dadurch können mit der Korrektur erster Ordnung die CASPT1 und mit der Korrektur zweiter Ordnung die CASPT2 Energie erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Korrelationsenergie ist die *multireference CI* (MRCI) Methode, bei der Einfach- und Zweifachanregungen berechnet werden, welche auf der CASSCF Wellenfunktion basieren. MRCI liefert sehr genaue Ergebnisse, ist jedoch nicht größenkonsistent. Aufgrund der CI Expansion wächst die Anzahl an Referenzkonfigurationen schnell an, sodass MRCI schon für mittelgroße Moleküle nicht mehr durchführbar ist.

### 1.5 Die Dichtefunktionaltheorie

Im Gegensatz zu *ab-initio*-Methoden wird bei der Dichtefunktionaltheorie versucht, die Energie eines Systems als Funktional der Elektronendichte  $\rho$  zu beschreiben. Dies hat zum Vorteil, dass die Energie nur von den drei Raumkoordinaten der Elektronen abhängt, im Gegensatz zu  $4N$  Variablen bei *ab-initio*-Methoden.

Die Elektronendichte ist eine Observable, positiv im gesamten Raum. Die Integration über den gesamten Raum ergibt die Anzahl der Elektronen  $N_e$  im System. An den Atomkernen ist  $\rho$  maximal und nicht stetig differenzierbar. In weiter Entfernung zu den Atomkernen geht  $\rho$  gegen Null.

### 1.5.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme<sup>[36]</sup> bilden das Fundament für die Dichtefunktionaltheorie.

**Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem** wurde 1964 veröffentlicht und liefert den Beweis, dass die Elektronendichte in der Lage ist, sowohl den exakten Hamiltonoperator als auch alle wichtigen Eigenschaften eines Systems zu beschreiben. Hohenberg und Kohn konnten zeigen, dass ein externes Potential, welches von den Atomkernen erzeugt wird, den Hamiltonoperator bestimmt und dadurch auch der Grundzustand des Systems ein eindeutiges Funktional der Dichte ist. Für die Grundzustandsenergie gilt:

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{systemunabhängig}} + \underbrace{E_{Ne}[\rho_0]}_{\text{systemabhängig}} \quad (44)$$

Die Energie lässt sich in einen systemunabhängigen Teil und einen systemabhängigen Teil aufspalten. Der systemunabhängige Teil wird durch das Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{HK}$  beschrieben, für welches gilt:

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (45)$$

Das Hohenberg-Kohn-Funktional enthält dabei die korrekte kinetische Energie und Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Der exakte Ausdruck ist jedoch unbekannt.

**Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem** wurde zeitgleich mit dem ersten veröffentlicht und enthält eine dem Variationsprinzip der *ab-initio*-Methoden entsprechende Aussage. Es besagt, dass das Funktional  $F_{HK}[\rho]$  die Grundzustandsenergie liefert, für den Fall, dass  $\rho$  die Grundzustandselektronendichte beschreibt. Für eine beliebige Elektronendichte  $\tilde{\rho}$  folgt

$$E_0[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}]. \quad (46)$$

Dies sagt aus, dass mit dem korrekten Funktional  $F_{HK}[\rho]$  und einer beliebigen Elektronendichte (die den nötigen Restriktionen gehorcht) niemals eine niedrigere Energie als die Grundzustandsenergie erhalten werden kann.

### 1.5.2 Der Kohn-Sham-Ansatz

Der grundlegende Gedanke des Kohn-Sham-Ansatzes<sup>[37]</sup> besteht darin, die kinetische Energie, ähnlich wie bei der Hartree-Fock Methode über Orbitale auszudrücken - den Kohn-Sham-Orbitalen. Dazu verwendeten Kohn und Sham das Konzept der nicht interagierenden Eielektronenfunktionen.

Aus Abschnitt 1.2.1 ist bekannt, dass die kinetische Energie der Elektronen ausgedrückt werden kann durch:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \Delta | \chi_i \rangle. \quad (47)$$

Analog zum Hartree-Fock Modell können sämtliche Eielektronenorbitale als Slater-determinante ausgedrückt werden. Für die Energien der einzelnen Orbitale gilt somit:

$$\hat{f}^{KS} \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (48)$$

mit dem Eielektronen-Kohn-Sham-Operator  $\hat{f}^{KS}$ , welcher als

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + V_s(\vec{r}) \quad (49)$$

definiert ist. Eine wichtige Voraussetzung, welche die Kohn-Sham-Orbitale erfüllen müssen, ist, dass die Aufsummierung ihrer Quadrate die Gesamtelektronendichte wiedergeben muss.

$$\sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (50)$$



Da die kinetische Energie aus Gleichung (49) nicht der wahren kinetischen Energie entspricht, wurde  $F(\rho)$  durch Kohn und Sham aufgeteilt in:

$$F(\rho) = T_S(\rho) + V_{ee}(\rho) + V_{Ne}(\rho) + E_{XC}(\rho). \quad (51)$$

Dabei ist  $E_{XC}(\rho)$  das Austausch-Korrelations-Funktional, für welches gilt:

$$E_{XC} = (T(\rho) - T_S(\rho)) + (J_{ee}(\rho) - J(\rho)) = T_C(\rho) + E_{ncl}(\rho) \quad (52)$$

$T(\rho) - T_S(\rho)$  ist die Differenz zwischen der wahren kinetischen Energie und der Energie der Einelektronenfunktionen.  $(J_{ee}(\rho) - J(\rho))$  beschreibt den nicht klassischen Anteil der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung. Dieser Ausdruck ist prinzipiell korrekt, jedoch ist  $E_{XC}$  unbekannt.

### 1.5.3 Austausch-Korrelations-Funktionale

Für eine praktische Anwendung der Dichtefunktionaltheorie muss ein geeigneter Ausdruck für das Austausch-Korrelations-Funktional gefunden werden. Dafür wird das Austausch-Korrelations-Funktional meist in ein Austauschfunktional ( $E_X$ ) und ein Korrelationsfunktional ( $E_C$ ) zerlegt. Der erste Ansatz zur Bestimmung des Austauschfunktionals wurde von Slater vorgeschlagen und basiert auf Ergebnissen der Betrachtung des freien Elektronengases.<sup>[38]</sup> Er definierte eine sphärisch symmetrische Austausch-Lochfunktion. Diese enthält ein Elektron und besitzt den Radius

$$r_s = \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r}_1)^{-\frac{1}{3}} \quad (53)$$

Aus der klassischen Physik folgt für das elektrostatische Potential:

$$E_X[\rho] = C_X \int \rho(\vec{r}_1)^{\frac{4}{3}} d\vec{r}_1 \quad (54)$$

Mit dem Vorfaktor

$$C_x = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \alpha \quad (55)$$

wird dieses Funktional heute noch verwendet, wobei  $\alpha$  Werte zwischen  $\frac{2}{3}$  und 1 annimmt. Für  $\alpha = 1$  wird das exakte Slater-Funktional erhalten.

Eine einfache Lösung für das Korrelationsfunktional ist nicht bekannt. Analytische Ausdrücke wurden aus hochgenauen Monte-Carlo-Simulationen am homogenen Elektronengas abgeleitet. Wichtige Vertreter sind die von *Vosko*, *Wilk* und *Nusair* entwickelten Funktionale VWN(V) sowie VWN(III).<sup>[39]</sup>

Wird bei Funktionalen von einer sich lokal nicht ändernden Dichte ausgegangen wird dies als *Local-Density-Approximation* bezeichnet. Die inhomogene Elektronendichte eines Systems wird über Bereiche homogener Dichte beschrieben. Diese Bereiche werden am Ende aufsummiert um die Gesamtdichte zu erhalten. Die *Local-Density-Approximation* beschreibt Bereiche mit geringen Änderungen der Elektronendichten wie Bindungen recht gut, jedoch liefert sie für Bereiche mit starken Änderungen der Elektronendichten keine verlässlichen Werte.

Eine Verbesserung der LDA kann durch die Verwendung von Dichtegradienten erreicht werden. Diese werden durch eine Taylor-Reihenentwicklung erhalten. Es werden Randbedingungen angelegt, um unphysikalische Einflüsse der Taylor-Reihenentwicklung zu eliminieren. Dies wird als *Generalized Gradient Approximation* oder GGA bezeichnet.

Das Austauschfunktional der GGA besteht aus dem Austauschfunktional der LDA sowie einem Korrekturterm

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \int F(s) \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (56)$$

mit dem reduzierten Dichtegradienten:

$$s = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})}. \quad (57)$$

Er nimmt für Bereiche mit großen Dichtegradienten und geringen Dichten große Werte und in Bindungsregionen mit geringen Dichtegradienten kleine Werte an. Die Form des Funktionals  $F(s)$  unterscheidet sich in den einzelnen Funktionalen. Ein Vertreter von GGA-Funktionalen ist B88,<sup>[40]</sup> bei welchem  $F(s)$  an die exakten Austauschenergien der

Edelgase angepasst wurde. Kombiniert mit dem Korrelationsfunktional P86<sup>[41]</sup> ergibt sich das Austausch-Korrelationsfunktional BP86.

Eine Weiterentwicklung sind Hybridfunktionale, bei welchen ein Teil der Austauschenergie durch die exakte HF-Austauschenergie  $E_X^{HF}$  berechnet wird. Der Anteil an HF-Austauschenergie sowie die Anteile der anderen Methoden zur Austauschenergie werden über Parameter festgelegt und nach verschiedenen Schemata meist an experimentellen Daten angepasst. Ein sehr erfolgreiches Funktional ist B3LYP,<sup>[42]</sup> bei welchem die Parameter als Linearkombination zusammengesetzt werden.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LDA} \quad (58)$$

mit:

$$a = 0.2, \quad b = 0.72, \quad c = 0.81 \quad (59)$$

#### 1.5.4 Dispersionskorrektur für Dichtefunktionaltheorie

Dispersionswechselwirkungen sind ein wichtiger Bestandteil vieler chemischer und biologischer Prozesse wie Proteinfaltung<sup>[43]</sup> oder Wechselwirkungen zwischen DNA Basenpaaren.<sup>[44]</sup> Sowohl inter- als auch intramolekulare Dispersionswechselwirkungen entstehen durch die Wechselwirkung induzierter Dipole. GGA und Hybriddichtefunktionale sind nicht in der Lage, diese langreichweitige Dispersionswechselwirkungen korrekt zu beschreiben. Dies zeigt sich zum Beispiel bei der Berechnung der Potentialkurve eines Heliumdimers. Zwei Heliumatome bilden ein Dimer mit einer Wechselwirkungsenergie von 0.021 kcal/mol. Während die Potentialkurve mit CCSD(T) quantitativ korrekt beschrieben wird, liefern verschiedene Dichtefunktionale eine repulsive Wechselwirkung zwischen den beiden Heliumatomen.<sup>[45]</sup>

Die von Heitler und London festgestellte Abhängigkeit der Dispersionswechselwirkung von  $-C/R^6$ <sup>[46,47]</sup> kann von der Dichtefunktionaltheorie nicht korrekt beschrieben werden. Nach Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung kann die Dispersionswechselwirkung als eine Zweifachanregung dargestellt werden. Durch die erste Anregung wird eine Ladungsfluktuation generiert, die ein Dipolmoment am Ort der zweiten

Anregung induziert. Die dafür notwendigen virtuellen Orbitale sind in der GGA- oder Hybrid-Dichtefunktionaltheorie nicht vorhanden.<sup>[48]</sup>

Einige der erfolgreichsten Methoden zur Korrektur der Dichtefunktionaltheorie sind die DFT-Dn Methoden von *Grimme*.<sup>[49–51]</sup> Bei der neusten Methode, DFT-D3 wird die Dispersionsenergie in einen Zwei- und einen Dreikörperterm unterteilt unterteilt.

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (60)$$

Der wichtigere Zweikörperterm wird als Summe über alle Atompaare definiert

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{A,B}), \quad (61)$$

wobei  $A$  und  $B$  die betrachteten Atome,  $s_n$  ein funktionalabhängiger Parameter,  $C_n^{AB}$  der Dispersionskoeffizient  $n$ ter Ordnung,  $r_{A,B}$  der Abstand der Atome,  $R_{A,B}$  ein Maß für den längsten zu betrachtenden Abstand und  $f_{d,n}$  eine Dämpfungsfunktion darstellt.

Die Dämpfungsfunktion ist gegeben durch

$$f_{d,n}(r_{A,B}) = \frac{1}{1 + 6\left(\frac{r_{AB}}{s_{r,n} R_0^{AB}}\right)^{-\alpha_n}}, \quad (62)$$

wobei  $\alpha$  eine Konstante für die Steigung der Funktion ist. Diese Art der Dämpfung wird als *zero-damping* bezeichnet, da der Wert der Funktion für  $r_{AB} \rightarrow 0$  gegen Null strebt. Eine andere Art der Dämpfung ist die Dämpfung nach Becke und Johnson.<sup>[52,53]</sup> Die Dämpfung ist definiert als

$$E_{disp} = - \sum_{AB} \frac{C_6}{r_{AB}^6 + const.} \quad (63)$$

Diese Gleichung strebt für  $r_{AB} \rightarrow 0$  gegen einen konstanten Wert und liefert etwas bessere Werte als D3 mit *zero-damping*.<sup>[54,55]</sup> Die  $C_6^{AB}$  und  $C_8^{AB}$  Parameter werden aus TDDFT Berechnungen der Polarisierbarkeit der einzelnen Atome erhalten.

Da die langreichweitige Wechselwirkung zwischen drei Atomen kleiner als die Summe der Zweikörperterme ist, wird der Dreikörperterm

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC}(3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3} \quad (64)$$

eingeführt, wobei  $\theta_a$ ,  $\theta_b$  und  $\theta_c$  die Winkel des Dreiecks sind, welches durch die drei Atome A, B und C aufgespannt wird.  $C_9^{ABC}$  ist die korrigierte Dipolkonstante und kann als geometrisches Mittel aus den  $C_6^{AB}$  Werten genähert werden.

$$C_9^{ABC} \approx -\sqrt{C_6^{AB}C_6^{BC}C_6^{CA}} \quad (65)$$

Dieser Dreikörperterm verbessert die Ergebnisse der Berechnung der Thermochemie von großen Systemen.<sup>[56]</sup> Des Weiteren wird die Koordinationszahl der einzelnen Atome bestimmt, um damit die  $C_6$ -Werte anzupassen.

Für weitere Methoden sei auf die Literatur verwiesen. So gibt es Modelle zur Dispersionskorrektur von Tkatschenko und Scheffler<sup>[57–59]</sup> oder Becke und Johnsons exchange-hole dipole moment (XDM) model.<sup>[60–64]</sup> Guidez *et. al* haben eine Methode zur Berechnung der Dispersionskorrektur vorgestellt, die keinerlei Parameter einführt.<sup>[65]</sup>

Andere Varianten zur Dispersionskorrektur sind unter anderem vdW-DF.<sup>[66,67]</sup> Bei diesem wird ein Term  $E_c^{NL}$  eingeführt und die Dispersionsenergie direkt von der Elektronendichte berechnet. Bei der Verwendung von parametrisierten Funktionalen, wie M06-2X, wird großer Wert auf die Parametrisierung von van-der-Waals Bindungen gelegt, um Dispersionseffekte zu beschreiben.<sup>[68]</sup>

## 1.6 Basissätze

Bei quantenmechanischen Rechnungen mittels des LCAO-Ansatzes (1.2.2) wird von atomzentrierten Basisfunktionen ausgegangen. Obwohl keine Restriktionen für die mathematische Beschreibung von Basisfunktionen gelten, haben sich vor allem zwei ver-

schiedene Arten von Basisfunktionen in der Molekülchemie durchgesetzt. Zum einen sind dies die *Slater-Type-Orbitals* (STOs), bei welchen eine  $e^{-r}$ -Abhängigkeit vorliegt.

$$\phi_{n,l,m}^{STO} = NY_{l,m_l} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (66)$$

$N$  ist die Normierungskonstante,  $Y$  der Kugelanteil,  $r$  der Abstand zum Kern und  $\zeta$  der Orbitalkoeffizient. *Slater-Type-Orbitals* beschreiben die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms sehr gut. Schon mit sehr wenigen STOs können Orbitale gut beschrieben werden.

Im LCAO-Ansatz werden nicht die Orbitalkoeffizienten, sondern nur die LCAO-Koeffizienten variiert. Im Gegensatz zu *Slater-Type-Orbitals* besitzen *Gauss-Type-Orbitals* (GTOs) eine  $e^{-r^2}$ -Abhängigkeit. GTOs beschreiben zwar die Atomorbitale schlechter als *Slater-Type-Orbitals* und besitzen keine Unstetigkeit am Kern, jedoch sind die Integrale bei der Überlappung zweier Gaussfunktionen leichter zu berechnen als dies für Slaterfunktionen der Fall ist. Dadurch werden die Gleichungen analytisch lösbar und bedürfen weniger Rechenaufwand als bei Verwendung von Slater-Funktionen, welche numerisch gelöst werden müssen.

$$\phi_{n,l,m}^{GTO} = NY_{l,m_l} r^{n-1} e^{-\zeta r^2} \quad (67)$$

Um die Nachteile von *Gauss-Type-Orbitals* zu kompensieren, wird eine Linearkombination mehrerer Gaussfunktionen verwendet, um *Slater-Type-Orbitals* nachzuahmen. Die daraus erhaltenen Funktionen werden als *Contracted-Gauss-Type-Orbitals* (cGTO) bezeichnet.

$$\phi^{STO} = \sum_i c_i \phi^{GTO} \quad (68)$$

Die Koeffizienten  $c_i$  der *Contracted-Gauss-Type-Orbitals* werden beim LCAO-Verfahren nicht optimiert.

Um STOs gut zu modellieren, werden cGTOs meist aus mehreren primitiven GTOs (pGTOs) zusammengesetzt. Dies ist zum Beispiel beim Basissatz STO-3G der Fall,

bei welchem für jedes Atomorbital ein *Contracted-Gauss-Type-Orbital* verwendet wird, welches aus drei primitiven GTOs erhalten wird.

Basissätze mit nur einer Basisfunktion pro Elektron werden als *single- $\zeta$* -Basissätze bezeichnet. Die dadurch erhaltenen Energien sind noch relativ schlecht. Eine Verbesserung findet beim Übergang von *single- $\zeta$* - nach *double- $\zeta$* -Basissätzen statt. Bei *double- $\zeta$* -Basissätzen werden zwei Basisfunktionen pro Elektron verwendet. Dabei werden meist cGTOs mit pGTOs oder cGTOs mit cGTOs kombiniert. Im LCAO-Verfahren werden dann die Koeffizienten beider Basisfunktionen optimiert, was der Wellenfunktion mehr Freiheiten einräumt. Neben *double- $\zeta$* -Basissätzen werden oft Basissätze mit mehr als zwei Basisfunktionen eingesetzt. Diese werden dabei je nach Anzahl der Basisfunktionen als *triple- $\zeta$* -Basissätze, *quadruple- $\zeta$* -Basissätze, etc. bezeichnet.

Da die chemische Umgebung sowie deren Änderung nur einen geringen Einfluss auf kernnahe Elektronen hat, wurden *split-valance*-Basissätze entwickelt. Bei diesen Basissätzen werden die kernnahen Elektronen mit einer geringeren Anzahl an Basisfunktionen als die Valenzelektronen beschrieben. Beim Basissatz 4-31G<sup>[69]</sup> zum Beispiel werden die Rumpfelektronen durch ein cGTO beschrieben, welches aus 4 pGTOs besteht. Die Valenzelektronen werden dabei von einem *double- $\zeta$* -Basissatz aus einem pGTO und einem cGTO beschrieben, wobei letzteres durch Linearkombination dreier pGTOs erzeugt wird.

Um eine bessere Beschreibung der Orbitale in Abhängigkeit der Raumrichtung zu erreichen, wurden Polarisationsfunktionen eingeführt. Dies sind Funktionen mit einer höheren Bahndrehimpulsquantenzahl als das zu beschreibende Orbital und sind ein weiterer Schritt zur Verbesserung von Basissätzen. Diffuse Funktionen eignen sich besonders gut zur Beschreibung von Anionen. Bei ihnen wird der Exponent sehr klein gewählt, was dazu führt, dass die Elektronendichte sich weiter im Raum verteilen kann.

## 1.7 Strukturoptimierung und Frequenzrechnungen

Die Energie eines Systems in Abhängigkeit der Anordnung der Atomkerne wird als Potentialhyperfläche bezeichnet. Bei einer Strukturoptimierung wird versucht die Atomkoordinaten so zu ändern, dass ein stationärer Punkt auf der Potentialhyperfläche erreicht wird. Als stationäre Punkte werden kritische Punkte auf der Potentialhyperfläche

bezeichnet. Bedeutsam sind vor allem Punkte, die in allen Koordinaten ein Minimum darstellen (lokale Minima oder globales Minimum) sowie solche, bei denen in einer Koordinate ein Maximum und in allen anderen Koordinaten ein Minimum erreicht ist. Ein Übersichtsartikel wurde von *H. B. Schlegel* veröffentlicht.<sup>[70]</sup>

**Steepest Descent.** Beim *steepest-descent*-Verfahren werden die Gradienten der Funktion berechnet. Da der Gradient  $g$  immer in Richtung maximaler Funktionswertzunahme zeigt, wird die Suche nach einer neuen Funktion in negative Gradientenrichtung fortgesetzt. Es gilt  $d = -g$ . Dies wird so lange fortgeführt bis  $-g$  wieder positiv wird. An dieser Stelle wird eine neue Berechnung des Gradienten durchgeführt und der Prozess iterativ fortgesetzt. Diese Methode ist sehr robust, benötigt jedoch sehr viele Schritte bis das Minimum erreicht ist.

**Geometrieoptimierung nach Newton-Raphson.** Die Funktion der Energie auf einer Potentialhyperfläche kann näherungsweise durch eine Taylorreihe beschrieben werden, welche nach dem 2. Glied abgebrochen wird.

$$E(x) \approx E(x_0) + \sum_i \frac{\delta E(x)}{\delta x_i} (x - x_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\delta^2 E(x)}{\delta x_i \delta x_j} (x - x_0)^2 \quad (69)$$

Diese kann geschrieben werden als

$$E(x) \approx E(x_0) + F_i(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2} \mathbf{H}_{ij}(x - x_0)^2 \quad (70)$$

wobei  $F_i(x_0)$  den Gradienten beschreibt und  $\mathbf{H}_{(ij)}$  die Hesse-Matrix, welche die zweiten Ableitungen der Energie nach den Koordinaten enthält.

An einem Extrempunkt muss gelten:

$$F_i(x_0) = 0 \quad (71)$$

und

$$\mathbf{H}_{ij} > 0. \quad (72)$$



Die Schrittweite wird so gewählt, dass  $(x - x_o) = -\mathbf{H}^{-1}g$  gilt. Dies würde für einen parabelförmigen Verlauf der Potentialfläche direkt nach einem Durchgang des Suchalgorithmus zum Extrempunkt führen. Da das Potential aber in den seltensten Fällen einen parabelförmigen Verlauf aufweist und die Hesse-Matrix meist nur angenähert wird, wird die Newton-Raphson-Methode iterativ betrieben. Besitzt die Hessematrix an einem Extrempunkt nur positive Eigenwerte, ist dies ein Minimum. Ist jedoch genau ein Eigenwert negativ, so wurde ein Übergangszustand gefunden.

**Berny-Optimierung** Der Algorithmus der Berny-Optimierung wurde speziell für die Verwendung bei *ab-initio*-Rechnungen entwickelt und ist nicht nur in der Lage Minima, sondern auch Sattelpunkte zu ermitteln. Es wird im Gegensatz zur Newton-Raphson-Methode nicht das Inverse der Hesse-Matrix sondern die Hesse-Matrix selbst verwendet, welche im Laufe der Geometrieoptimierung regelmäßig aktualisiert wird. Zu Beginn einer Berny-Optimierung steht ein Ansatz für die Bestimmung der ersten Hesse-Matrix. Diese kann durch andere Geometrieoptimierungsverfahren, experimentelle Werte oder durch eine empirische Abschätzung ermittelt werden. Die erste erhaltene Hesse-Matrix wird im ersten Schritt korrigiert. Dafür wird über die Schmidt-Orthogonalisierung eine Korrekturmatrix  $\mathbf{K}_s$  ermittelt. Die neue Hesse-Matrix ist die Summe der alten Hesse-Matrix und der Korrekturmatrix.

$$\mathbf{H}_{ij}^{new} = \mathbf{H}_{ij}^{old} + \mathbf{K}_s \quad (73)$$

Es wird von der Ausgangsstruktur entlang des Gradienten ausgelenkt und eine neue Struktur erhalten. Anschließend wird ein Polynom 2. Grades an beide Energiewerte und Gradienten angepasst und das Minimum bestimmt. Mit der Bedingung, dass die Hesse-Matrix an dieser Stelle positiv ist, ergibt sich ein neuer Punkt mit dem Gradienten  $\bar{g}$  auf der Potentialhyperfläche, welcher als  $\bar{x}$  bezeichnet wird. Der Erwartungswert für das neue Minimum ist gegeben als

$$x_i^{new} = \bar{x} - \sum_j F_{ij}^{-1} \bar{g}_j. \quad (74)$$

Von diesem Punkt an wird  $\mathbf{H}_{ij}$  wieder korrigiert. Der Zyklus wird so lange durchlaufen, bis die Konvergenzkriterien erfüllt sind.<sup>[71]</sup>

**Frequenzrechnungen** Zur Verifizierung der Art eines aus der Geometrieoptimierung erhaltenen stationären Punktes ist es notwendig die Eigenfrequenzen der Schwingungen an diesem Punkt zu berechnen. Dafür wird von einem harmonischen Potential ausgegangen. Da an einem stationären Punkt der Gradient gleich Null ist, kann die Hesse-Matrix an einem solchen Punkt zu Normalkoordinaten transformiert werden. Die aus dieser Diagonalisierung erhaltenen Eigenvektoren  $\epsilon_i$  stehen mit den Schwingungsfrequenzen  $v_i$  im Zusammenhang

$$v_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\epsilon_i}. \quad (75)$$

Durch die Anzahl der negativen Eigenvektoren bzw. der Anzahl der imaginären Schwingungsfrequenzen ist es möglich, einen stationären Punkt auf der Potentialhyperfläche zu charakterisieren.

Wird kein negativer Eigenvektor erhalten, so entspricht die Struktur einem (lokalen) Minimum. Bei einer Struktur mit einem negativen Eigenvektor entspricht die Struktur einem Übergangszustand. Das Verfolgen des negativen Eigenvektors in sowohl positive als auch negative Richtung führt zu den Minima auf der Potentialhyperfläche, welche durch den Übergangszustand verbunden sind. Die dabei auftretende Veränderung der Struktur wird als *minimum energy path* (MEP) oder als *intrinsic reaction coordinate* – falls massengewichtete Koordinaten verwendet werden – bezeichnet.<sup>[72]</sup>

**Thermodynamische Korrekturen** Um thermodynamische Korrekturen zu erhalten, müssen einige Korrekturterme zur elektronischen Energie berechnet werden.

Für die Nullpunktschwingungsenergie eines Moleküls gilt

$$E_{ZPE} = \sum_i \left( n + \frac{1}{2} \right) h v_i \quad (76)$$

mit  $n = 0$ .

Aus der statistischen Thermodynamik folgt für die Zustandssumme:

$$q = \sum_i^{\text{inf}} e^{\frac{-\epsilon_i}{kT}}, \quad (77)$$

wobei  $i$  über alle Zustände läuft. Unter der Annahme, dass die einzelnen Energiebeiträge voneinander unabhängig sind, kann die Gesamtzustandssumme als Produkt von Translations-, Rotations-, Vibrations- sowie elektronischer Zustandssumme ermittelt werden.

$$q_{\text{tot}} = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elec}} \quad (78)$$

Die thermodynamischen Korrekturen ergeben sich mit den berechneten Zustandssummen zu:

$$H = kT^2 \left( \frac{\delta \ln q}{\delta T} \right)_V + kTV \left( \frac{\delta \ln q}{\delta V} \right)_T \quad (79)$$

$$S = kT \left( \frac{\delta \ln q}{\delta T} \right)_V + k \ln q \quad (80)$$

$$G = kTV \left( \frac{\delta \ln q}{\delta V} \right)_T - kT \ln q \quad (81)$$

Diese Korrekturen können verwendet werden, um den Einfluss der Enthalpie, Entropie sowie Gibbs-Energie mit zu berücksichtigen.

## 1.8 Analyse der chemischen Bindung

Um Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkungen innerhalb von Molekülen und Eigenschaften der chemischen Bindung ziehen zu können, werden verschiedene Methoden verwendet.

### 1.8.1 Energiedekompositionsanalyse

Mit der Energiedekompositionsanalyse (EDA) nach Morokuma<sup>[73]</sup> und Ziegler und Rauk<sup>[74][75]</sup> lässt sich die Wechselwirkung zwischen zwei oder mehr Fragmenten innerhalb eines Moleküls in Beiträge von quasiklassischer elektrostatischer Wechselwir-

kung, Pauli-Repulsion und Orbitalwechselwirkung aufteilen, wobei die Orbitalwechselwirkung entweder durch die Verwendung irreduzibler Darstellungen oder *Natural Orbitals for Chemical Valence* (NOCVs) weiter zerlegt werden kann.

Eine weitere wichtige Größe ist die Präparationsenergie, welche als die Differenz aus der Energie der Fragmente (hier A und B genannt) in ihrem elektronischen sowie geometrischen Zustand  $\Psi_A$  bzw.  $\Psi_B$ , in welchem sie im Molekül A-B vorliegen, und der Energie der Fragmente im energetischen Grundzustand, definiert ist.

$$\Delta E_{prep} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0 \quad (82)$$

Die Wechselwirkungsenergie der Fragmente A und B im Molekül AB ist definiert als die Differenz der Energie des Gesamtsystems und der Energie der Fragmente A und B.

$$\Delta E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (83)$$

Für die Bindungsdissoziationsenergie  $D_e$  ergibt sich

$$D_e = -\Delta E_{prep} - \Delta E_{int}. \quad (84)$$

Der elektrostatische Anteil der Gesamtwechselwirkung ergibt sich durch das Zusammenbringen der Fragmente in die Geometrie des Gesamtmoleküls. Die Wellenfunktion wird durch das Hartree-Produkt  $\Psi_A \Psi_B$  beschrieben. Für die elektrostatische Wechselwirkung ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E_{elstat} = & \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \int V_{\alpha \in A}(r) \rho_B(r) dr \\ & + \int V_{\beta \in B}(r) \rho_A(r) dr + \iint \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2. \end{aligned} \quad (85)$$

Die Pauli-Repulsion ist als die Energie definiert, die benötigt wird, um eine Orthogonalisierung des Hartree-Produkts durchzuführen. Dadurch wird  $\Psi_0$  erhalten:

$$\Psi_0 = N \hat{A} \{ \Psi_A \Psi_B \}. \quad (86)$$

Um den Anteil der Orbitalwechselwirkung  $E_{Orb}$  an der Wechselwirkungsenergie zu bestimmen, wird  $\Psi_0$  relaxiert. Die Relaxierung kann über die Änderung der Elektronendichte  $\Delta\rho$  beschrieben werden.

$$\Delta\rho = \rho^{AB} - \rho^0 = \sum_{\mu\nu} (P_{\mu\nu}^{AB} - P_{\mu\nu}^0) \chi_\mu \chi_\nu = \sum_{\mu\nu} \Delta P_{\mu\nu} \chi_\mu \chi_\nu \quad (87)$$

Dabei ist  $\rho^{AB}$  die Dichte nach der Relaxation und  $\rho^0$  die Dichte davor. Die Elemente der Dichtematrix  $\Delta P_{\mu\nu}$  sind beim Vorhandensein von Symmetrie im Molekül A-B aus Blöcken aufgebaut, die den einzelnen irreduziblen Darstellungen zugeordnet werden können. Dadurch kann  $E_{Orb}$  in die Anteile der einzelnen irreduziblen Darstellungen zerlegt werden.

Besitzt das Molekül keine ausnutzbare Symmetrie, so können durch die Verwendung der EDA-NOCV-Methode<sup>[76][77]</sup> Orbitalenergien separiert werden. Dafür werden die besetzten Orbitale  $\chi_i$  und die unbesetzten Orbitale  $\chi_v$  diagonalisiert und im nächsten Schritt die unbesetzten Orbitale in der Basis der besetzten Orbitale nochmals diagonalisiert. Die erhaltenen Orbitale  $\lambda$  ergeben mit Gleichung 87

$$\Delta\rho = \rho^{AB} - \rho^0 = \sum_{\mu\nu} (P_{\mu\nu}^{AB} - P_{\mu\nu}^0) \lambda_\mu \lambda_\nu. \quad (88)$$

Durch Diagonalisierung der erhaltenen Dichtematrix  $\mathbf{P}$  kann der Anteil der verschiedenen NOCVs an der Änderung der Elektronendichte bestimmt werden. Dadurch lässt sich sowohl die Orbitalenergie aufteilen, als auch eine Aussage über die Änderung der Ladungsverteilung während der Bindungsbildung treffen.

### 1.8.2 Effektive Bindungsordnung

Das Konzept der effektiven Bindungsordnung (EBO), oder *effective bond order* geht auf die Bestimmung der Bindungsordnung nach dem MO Schema zurück, erweitert dieses jedoch. Die EBO ist definiert als

$$EBO = \sum \frac{(b_i - ab_i)}{2} \quad (89)$$

wobei  $b_i$  die Orbitalbesetzung des  $i$ -ten bindenden *natural bond orbital* ist und  $ab_i$  das zugehörige antibindende Orbital. Die EBO ist meist nicht ganzzahlig und ist besser geeignet, die Bindungsordnung bei Multireferenzfällen anzugeben als die Bindungsordnung aus dem Molekülorbitalbild.<sup>[78–80]</sup>







## 2 Die Bindungssituation in $C_2$

Ein Großteil unseres Verständnisses über die chemische Bindung basiert auf einer Arbeit von Gilbert Lewis aus dem Jahre 1916, in welcher er die chemische Bindung mit einem Elektronenpaar beschreibt.<sup>[81]</sup> Dabei steht das Elementsymbol für den Atomrumpf und die Valenzelektronen werden durch Punkte dargestellt. Diese Punkte bzw. Elektronen befinden sich an den Ecken eines Tetraeders. Je nach der Art der Verknüpfung dieser Tetraeder kann durch eine Eckenverknüpfung eine Einfach-, durch Kantenverknüpfung eine Doppel- und durch Flächenverknüpfung eine Dreifachbindung erzeugt werden. Nach Lewis ist eine Dreifachbindung die größtmögliche Bindungsordnung. In einer überarbeiteten Form wird die Elektronenpaarschreibweise noch heute als Valenzstrichformel verwendet.<sup>[82]</sup>

Eine alternative Möglichkeit der Bindungsbeschreibung besteht in der Molekülorbitaltheorie. Dabei werden für eine Bindung die Anzahl der bindenden Orbitale gezählt und von diesen die Anzahl der antibindenden Orbitale abgezogen. Aus der erhaltenen Zahl lässt sich die Bindungsordnung bestimmen.

Aus dem Lewisbild leitet sich für  $H_3CCH_3$  eine Einfachbindung, für  $H_2CCH_2$  eine Doppelbindung und für  $HCCH$  eine Dreifachbindung ab. Dasselbe Ergebnis liefert auch die Molekülorbitaltheorie. Für  $C_2$  unterscheiden sich jedoch die Ergebnisse dieser beiden Bindungsbeschreibungen. Von der Valenzstrichformel ausgehend kann  $C_2$  zum einen mit einer Dreifachbindung und 2 ungepaarten Elektronen, oder – unter Missachtung der Tetraederkonstruktion – mit einer Vierfachbindung gezeichnet werden.

Aus dem Molekülorbitaltheoriebild ergibt sich, dass sich die Einflüsse des bindenden Orbitals  $2\sigma_g$  und des antibindenden Orbitals  $2\sigma_u$  aufheben, sodass die beiden  $\pi_u$ -Orbitale eine Zweifachbindung ausbilden.

Obwohl  $C_2$  aufgrund seiner hohen Reaktivität wohl nie in Flaschen gefüllt werden wird, spielt es doch eine wichtige Rolle in der Astrochemie<sup>[83,84]</sup> und bei Verbrennungs-

prozessen.<sup>[85–88]</sup> C<sub>2</sub> wurde in vielen astronomischen Objekten nachgewiesen<sup>[89–91]</sup> und kann durch verschiedene Techniken spektroskopisch untersucht werden.<sup>[92,93]</sup>

Aufgrund seiner ungewöhnlichen Struktur mit mehreren niedrig liegenden elektronischen Zuständen wird C<sub>2</sub> häufig theoretisch untersucht (Tabelle 1).<sup>[94–100]</sup>

**Tabelle 1:** Experimentell bestimmte, angeregte Zustände für C<sub>2</sub> sowie zugehörige Anregungsenergien und C–C-Abstände.<sup>[97,100–104]</sup>

Term	Elektronenkonfiguration	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	d(C–C) / Å
$X^1\Sigma_g^+$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_u^4$		1.243
$a^3\Pi_u$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_u^3\sigma_g^1$	716	1.311
$b^3\Sigma_g^-$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_u^2\sigma_g^2$	6434	1.369
$A^1\Pi_u$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_u^3\sigma_g^1$	8391	1.318
$c^3\Sigma_u^+$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_u^1\sigma_g^2\pi_g^1$	9227	1.210
$B^1\Delta_g$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_u^2\sigma_g^2$	11858	
$B^1\Sigma_g^+$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_u^2\sigma_g^2$	15196	
$d^3\Pi_g$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^1\pi_u^3\sigma_g^2$	20023	1.266
$D^1\Sigma_u^+$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^1\pi_u^4\sigma_g^1$	43239	1.238
$E^1\Sigma_g^+$	$KK\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_u^2\sigma_g^2$	55035	1.252

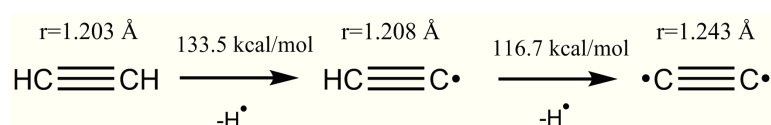
Hiberty, Shaik *et. al* analysierten die Bindungsordnung von C<sub>2</sub> mittels der *Valence bond theory* und kamen zu dem Ergebnis, dass eine dreifach gebundene Struktur das größte Gewicht hinsichtlich der Bindungsordnung hat.<sup>[104]</sup> In einer späteren Veröffentlichung untersuchten sie, warum C<sub>2</sub> trotz der beiden nach außen weisenden, einfach besetzten Orbitallappen keinen Diradikalcharakter aufweist.<sup>[105]</sup> Aus dem Ergebnis, dass der  $c^3\Sigma_u^+$ -Zustand 26.4 kcal/mol<sup>-1</sup> über dem Grundzustand liegt, schlussfolgerten sie, dass die beiden Elektronen im  $2\sigma_u$ -Orbital signifikant zur Bindungswechselwirkung beitragen. Somit hat C<sub>2</sub> nach ihrer Erklärung eine Vierfachbindung.

Im Folgenden werden ihre wichtigsten Argumente erläutert, welche in verschiedenen Veröffentlichungen genannt werden.<sup>[104–108]</sup>

- Zur Bestimmung der Bindungsstärke wurde die *in situ bond energy* berechnet. Dazu wurde der Singulett–Triplet Abstand bestimmt. Die *in situ bond energy* ist dabei genau die Hälfte dieses Wertes. Als Ergebnis erhalten sie eine *in situ bond energy* für die vierte Bindung zwischen 11 und 15 kcal/mol<sup>-1</sup>.
- Eine weitere Abschätzung des Bindungsbeitrags der vierten Bindung erfolgt über die Reaktion von HCCH über HCC• zu C<sub>2</sub> (Abbildung 1). Aus dem Energieunter-

schied der ersten und der zweiten Abstraktion eines Wasserstoffs von Ethin schließen sie, dass die vierte Bindung eine Bindungsstärke von etwa  $18.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$  besitzt.

- Für die Bindungsdissoziationsenergie muss der  $^5\text{S}$ -Zustand für den Kohlenstoff verwendet werden. Somit beträgt die Bindungsdissoziationsenergie  $334.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .
- Die Bindung in  $\text{C}_2$  ist stärker als die Bindung in Ethin.



**Abbildung 1.** Reaktion von Ethin über  $\text{HCC}\cdot$  zu  $\text{C}_2$ .<sup>[109]</sup>

Diese Punkte werden im folgenden kritisch diskutiert.

## 2.1 Methoden

Alle Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit MOLPRO 2012.1<sup>[110,111]</sup> durchgeführt. Es wurden CASSCF<sup>[112,113]</sup> mit dem Basissatz cc-pVTZ<sup>[114]</sup> sowie MRCI-F12<sup>[115]</sup> und CASPT2-F12<sup>[116]</sup> mit dem Basissatz cc-pVTZ-F12<sup>[117]</sup> verwendet.

## 2.2 Die Bindungsdissoziationsenergie für $\text{C}_2$

Die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) ist ein Maß dafür, wie viel Energie frei wird, wenn ein Molekül AB in zwei Fragmente A+B zerfällt. Dieser Wert ist experimentell zugänglich und wird oft verwendet, um die Stärke einer Bindung zu beschreiben. Jedoch ist zu beachten, dass bei der BDE nicht nur die Wechselwirkungsenergie erfasst wird, sondern auch die Energie für die Relaxation vom im Molekül vorliegenden elektronischen Zustand in den elektronischen Grundzustand sowie eine Geometrieänderung.

Die berechneten Bindungsdissoziationsenergien für Ethin liefern mit CASPT2-F12/cc-pVTZ-F12 einen Wert von  $D_e = 236.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Durch die Nullpunktschwingungskorrektur wird  $D_0 = 228.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  erhalten (Tabelle 2). Dieser Wert

**Tabelle 2:** Bindungsdissoziationsenergien für Ethin und  $C_2$  sowie Anregungsenergien für CH und C auf verschiedenen theoretischen Niveaus sowie experimentelle Werte.<sup>[118–120]</sup>

			CASSCF/ cc-pVTZ		CASPT2-F12/ cc-pVTZ-F12		MRCI-F12/ cc-pVTZ-F12		Exp.
			$D_e$	$D_0$	$D_e$	$D_0$	$D_e$	$D_0$	$D_0$
HCCH	$\rightarrow 2 (X^2\Pi)$	CH	225.6	217.1	236.6	228.2	230.1	221.6	228.5
HCCH	$\rightarrow 2 (a^4\Sigma^-)$	CH	242.4	234.9	266.0	258.3	264.5	256.7	261.9
$C_2$	$\rightarrow 2 ^3P$	C	142.6	140.0	146.9	144.3	142.2	139.5	143.9
$C_2$	$\rightarrow 2 ^5S$	C	279.8	277.2	334.1	331.5	333.6	331.0	336.7
$^2\Pi$ CH	$\rightarrow ^4\Sigma^-$	CH	8.6		13.2		17.2		16.7
$^3P$ C	$\rightarrow ^5S$	C	58.4		93.6		95.7		96.5

ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 228.5 kcal/mol<sup>-1</sup>. Die berechneten Werte für CASSCF/cc-pVTZ liegen bei 225.6 kcal/mol<sup>-1</sup> und 217.1 kcal/mol<sup>-1</sup> und für MRCI-F12/cc-pVTZ-F12 bei 230.1 kcal/mol<sup>-1</sup> und 221.6 kcal/mol<sup>-1</sup>. Hierbei wird CH im elektronischen Grundzustand  $X^2\Pi$  verwendet. Der elektronische Referenzzustand für CH in Ethin ist jedoch der  $a^4\Sigma^-$  Zustand. Dafür muss die Anregungsenergie  $X^2\Pi \rightarrow a^4\Sigma^-$  berechnet werden. Der experimentelle Wert beträgt 16.7 kcal/mol<sup>-1</sup> und wird von CASPT2 mit 13.2 kcal/mol<sup>-1</sup> und MRCI mit 17.2 kcal/mol<sup>-1</sup> gut beschrieben. Bei CASSCF ist aufgrund der fehlenden dynamischen Korrelation der Fehler größer. Für die intrinsische Bindungsenergie ergibt sich somit für Ethin ein experimenteller Wert von 261.9 kcal/mol<sup>-1</sup>, wobei CASPT2-F12 258.3 kcal/mol<sup>-1</sup> und MRCI-F12 256.7 kcal/mol<sup>-1</sup> liefert.

Für  $C_2$  liefert CASPTS2-F12 eine Bindungsdissoziationsenergie von 146.9 kcal/mol<sup>-1</sup>, wenn für die beiden Kohlenstoffatome der  $^3P$  Zustand verwendet wird. Mit der Nullpunktsschwingungskorrektur liegt der Wert bei 144.3 kcal/mol<sup>-1</sup>, was sehr gut mit dem experimentellen Wert von 143.9 kcal/mol<sup>-1</sup> übereinstimmt. MRCI-F12 liefert hier eine Bindungsdissoziationsenergie von 142.2 kcal/mol<sup>-1</sup> und CASSCF von 140.0 kcal/mol<sup>-1</sup>. Die Bindungsdissoziationsenergie weist darauf hin, dass die Bindung in  $C_2$  schwächer als in Ethin ist. Auch die Dissoziationskurve des  $X^2\Pi$  Zustands von  $C_2$  konvergiert zu zwei Kohlenstoffatomen im  $^3P$  Grundzustand. Shaik *et. al* gehen jedoch davon aus, dass der korrekte Referenzzustand für den Kohlenstoff in  $C_2$  der  $^5S$  Zustand ist. Die experimentelle Anregungsenergie  $^3P \rightarrow ^5S$  beträgt 96.5 kcal/mol<sup>-1</sup>. Dies wird mit MRCI-F12 und CASPT2-F12 sehr gut abgebildet, CASSCF liefert mit

58.4 kcal/mol<sup>-1</sup> jedoch einen zu kleinen Wert. Wird der <sup>5</sup>S Zustand als Referenzzustand verwendet, ergibt sich mit CASPT2-F12 für die Bindungsdissoziationsenergie ein Wert von 334.1 kcal/mol<sup>-1</sup> bzw. 331.5 kcal/mol<sup>-1</sup>, mit MRCI-F12 von 333.6 kcal/mol<sup>-1</sup> bzw. 331.0 kcal/mol<sup>-1</sup>.

Durch die Wahl des Referenzzustands des Kohlenstoffs kann die BDE für C<sub>2</sub> kleiner oder größer als für Ethin ausfallen. Ist der Zustand der Fragmente im Molekül nicht genau definierbar, so ist die Bindungsdissoziationsenergie kein geeignetes Werkzeug, die Stärke einer Bindung zu bestimmen.

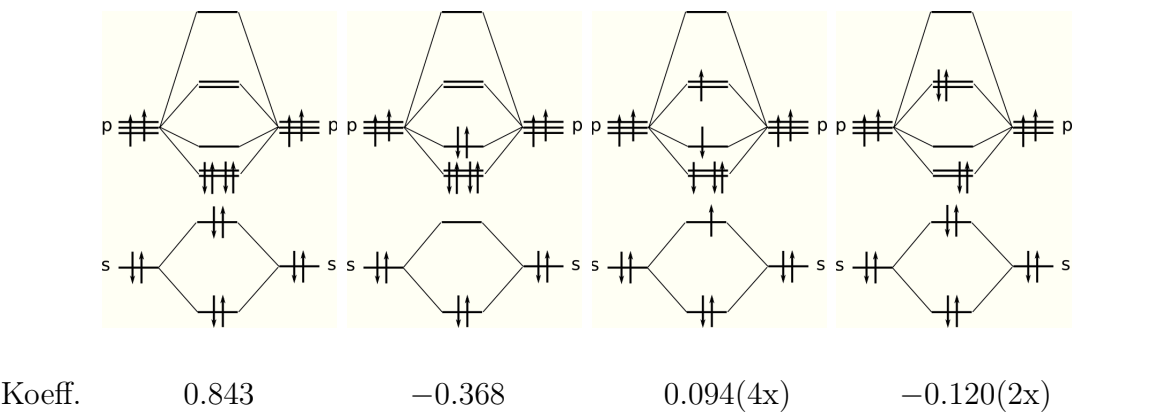
## 2.3 Analyse der Wellenfunktion

Eine Analyse der Wellenfunktion zeigt, dass diese zu 71.1% und damit zum Großteil durch die Hartree-Fock-Konfiguration beschrieben wird (Abbildung 2). Diese Konfiguration hat nach der Molekülorbitaltheorie eine Bindungsordnung von zwei. Die zweitwichtigste Konfiguration stellt mit einem Anteil von 13,5% die vierfach gebundene Konfiguration dar, welche aus zwei  $\sigma$ -Bindungen und zwei  $\pi$ -Bindungen besteht. Die beiden nächsten Konfigurationen sind eine Konfiguration mit Doppelbindung sowie eine Konfiguration mit der Bindungsordnung Null. Diese tragen mit 3.5% bzw. 2.9% zur Wellenfunktion bei. Aus der Summe dieser Konfigurationen ergibt sich eine Bindungsordnung von etwa zwei.

Bei der Wellenfunktion von Ethin beträgt der Koeffizient des elektronischen Grundzustands 0.953 und hat somit ein Anteil von 90.9% an der Wellenfunktion. Ethin wird durch einen Eindeterminantenansatz ausreichend genau beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit zur Analyse der Bindungsordnung von Mehrdeterminantensystemen ist die Verwendung der effektiven Bindungsordnung. Dabei wird die Besetzungszahl der antibindenden natürlichen Orbitale von der Besetzungszahl der bindenden natürlichen Orbitale abgezogen und das Ergebnis durch zwei geteilt, um die effektive Bindungsordnung zu erhalten.

Die Berechnung der effektive Bindungsordnung ergibt für Ethin eine Bindungsordnung von 2.86 und für C<sub>2</sub> von 2.16 (Tabelle 3). Für Ethin wird das klassische Bild einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Dreifachbindung erhalten, mit einer  $\sigma$ -Bindung und zwei



**Abbildung 2.** Koeffizienten der wichtigsten elektronischen Konfigurationen von  $C_2$  (CASSCF(8,8)/cc-pVTZ).

**Tabelle 3:** Besetzung der bindenden und antibindenden Orbitale von Ethin und  $C_2$  sowie der Unterschied in der Besetzung. Bindungen gibt die Anzahl der Orbitale an, welche eine signifikant zur EBO beitragen. EBO gibt die effektive Bindungsordnung an. Ergebnisse für CASSCF/cc-pVTZ.

Orbital	Ethin		C2	
	Occ.	$\Delta$ Occ.	Occ.	$\Delta$ Occ.
$\sigma$ bindend	1.983		1.984	
$\sigma$ antibindend	1.980	0.003	1.599	0.385
$\sigma$ bindend	1.979		0.397	
$\sigma$ antibindend	0.026	1.952	0.014	0.383
$\sigma$ bindend	0.019			
$\sigma$ antibindend	0.012	0.007		
$\pi$ bindend	1.938		1.889	
$\pi$ antibindend	0.063	1.875	0.114	1.775
$\pi$ bindend	1.938		1.889	
$\pi$ antibindend	0.063	1.875	0.114	1.775
Bindungen		3		4
EBO		2.86		2.16

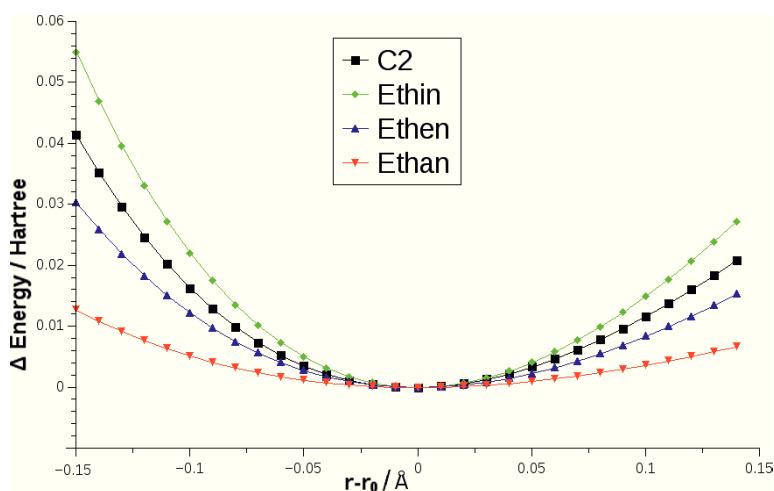
$\pi$ -Bindungen. Der Wert der EBO ist durch Beiträge von antibindenden Orbitalen etwas kleiner als drei.

Für den  $\sigma$ -Anteil der effektiven Bindungsordnung von  $C_2$  ist, nicht wie in Ethin, nur eine Orbitalkombination verantwortlich, sondern zwei. Beide Orbitalkombinationen tragen mit jeweils etwa 0.17 zur Bindungsordnung bei. Dies ist kleiner als der Wert von 0.98 für die  $\sigma$ -Bindung in Ethin. Der Beitrag der  $\pi$ -Orbitale zur effektiven Bindungsordnung beträgt 1.78.

Somit kann zusammengefasst werden, dass die multikonfigurationelle Art der Wellenfunktion von  $C_2$  und die Mischung des leeren  $\sigma_g$ -Orbitals mit den darunter liegenden  $\sigma$ -Orbitalen dazu beitragen, dass  $C_2$  zusätzlich zu den beiden  $\pi$ -Bindungen noch zwei kleine Beiträge durch die  $\sigma$ -Orbitale bekommt.

## 2.4 Berechnung der Kraftkonstanten

Auch über die Kraftkonstante ist es möglich, Aussagen über die Bindungsstärke zu treffen. Um die Kraftkonstante zu bestimmen wird bei Ethin, Ethen, Ethan und  $C_2$  der C–C Abstand vom Gleichgewichtsabstand der C–C Bindung sukzessive erhöht bzw. erniedrigt, wobei an jedem Punkt die Struktur des Moleküls optimiert wird. Aus den erhaltenen Punkten kann durch das Anpassen einer quadratischen Funktion die Kraftkonstante erhalten werden.



**Abbildung 3.** Potentialkurve von  $C_2$ , Ethan, Ethen und Ethin. Der C–C Abstand wurde in  $0.01 \text{ \AA}$  um den Gleichgewichtsabstand ausgelenkt und die Struktur wurde mit festgehaltenem C–C Abstand auf CASSCF/cc-pVTZ optimiert.

Die Kraftkonstante steigt von Ethan über Ethen und Ethin an (Abbildung 3).  $C_2$  befindet sich in etwa in der Mitte zwischen Ethen und Ethin. Die berechneten Kraftkonstanten sind  $3.8 \text{ mdyn/\AA}$  für Ethan,  $8.8 \text{ mdyn/\AA}$  für Ethen,  $15.8 \text{ mdyn/\AA}$  für Ethin und  $11.9 \text{ mdyn/\AA}$  für  $C_2$ . Dies zeigt, dass die C–C Bindung in  $C_2$  schwächer ist als in Ethin.

## 2.5 Berechnung angeregter Zustände

Es gibt neben dem Grundzustand weitere Zustände, die entweder nach der Molekülorbitaltheorie eine höhere Bindungsordnung oder aber einen kürzeren C–C Abstand aufweisen (vergleiche Tabelle 1). Deshalb werden der  $X^1\Sigma_g^+$  Grundzustand, der  $D^1\Sigma_u^+$  Zustand mit einem kürzeren Bindungsabstand sowie der  $E^1\Sigma_g^+$  Zustand mit einer potentiellen Vierfachbindung berechnet. Beim  $D^1\Sigma_g^+$  Zustand beträgt der Koeffizient für die Konfiguration mit Vierfachbindung 0.615.

**Tabelle 4:** Berechnete elektronische Zustände für  $C_2$ . Energien in  $cm^{-1}$ , Abstände in Å.

	$^1\Sigma_g^+$		r	$E^1\Sigma_u^+$		r	$D^1\Sigma_g^+$	
	r	EBO		$\Delta E$	EBO		$\Delta E$	EBO
CASSCF	1.256	2.16	1.249	51573	2.61	1.308	59762	2.53
/cc-pVTZ								
MRCI-F12	1.246	2.16	1.241	44365	2.68	1.259	55597	2.66
/cc-pVTZ-F12								
MRCI	1.248		1.242	45425				
/cc-pVQZ <sup>[97]</sup>								
Experiment <sup>[87,88]</sup>	1.243		1.238	42329		1.252	55035	

Der Kohlenstoff–Kohlenstoff Abstand liegt bei CASSCF/cc-pVTZ für den  $^1\Sigma_g^+$  und den  $D^1\Sigma_u^+$  Zustand nahe am experimentellen Wert (Tabelle 4). Der  $E^1\Sigma_g^+$  Zustand wird etwas schlechter beschrieben. Für einen guten Wert der Anregungsenergie ist es jedoch wichtig, auch die dynamische Korrelation zu erfassen. Mit MRCI-F12/cc-pVTZ-F12 werden sowohl die Bindungslängen aller drei Zustände als auch die Anregungsenergien sehr gut erfasst. Es zeigt sich, dass die beiden angeregten Zustände eine höhere effektive Bindungsordnung haben und die effektive Bindungsordnung nicht mit dem Bindungsabstand korreliert. Die effektive Bindungsordnung erhöht sich bei den Anregungen in die beiden anderen Zustände, jedoch verringert sich der C–C Abstand bei der Anregung in den  $D^1\Sigma_u^+$  Zustand nur gering und wird bei im  $E^1\Sigma_g^+$  Zustand sogar länger. Im Zustand  $D^1\Sigma_u^+$  mischen noch Konfigurationen in die Wellenfunktion, bei denen eine Anregung in die antibindenden  $\pi_g$  Orbitale stattfinden. Dadurch wird die effektive Bindungsordnung reduziert. Verglichen mit den Werten anderer theoretischer Arbeiten zeigt sich, dass durch die Verwendung explizit korrelierter Wellenfunktionen,



*triple-zeta* Basissätze bessere Ergebnisse liefern als *quadruple-zeta* Basissätze ohne Explizite Korrelation.

Die Schwingungsfrequenzen dieser Zustände liegen bei  $1854\text{ cm}^{-1}$  für den Grundzustand, bei  $1671\text{ cm}^{-1}$  für den  $E^1\Sigma_g^+$  Zustand und bei  $1829\text{ cm}^{-1}$  für den  $D^1\Sigma_u^+$  Zustand.<sup>[118]</sup> Der Trend der Kraftkonstante folgt nicht dem Trend der effektiven Bindungsordnung oder des Abstands. Für  $\text{C}_2$  im angeregten Zustand gilt *Badger's rule*,<sup>[121,122]</sup> dass mit größeren Kraftkonstanten kürzere Bindungen einhergehen, nicht.

## 2.6 Zusammenfassung

Durch die Berechnung der Bindungsdissoziationsenergie kann keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob die Kohlenstoff–Kohlenstoff Bindung von  $\text{C}_2$  stärker oder schwächer ist als in Ethin. Je nachdem ob der  $^3\text{P}$  Zustand oder der  $^5\text{S}$  Zustand des Kohlenstoffs als Referenzzustand verwendet wird, wird die Bindung in  $\text{C}_2$  als schwächer oder als stärker als in Ethin beschrieben. Durch den Übergang vom  $^5\text{S}$  in den  $^3\text{P}$  Zustand bei der Reaktion von Ethin zu  $\text{C}_2$  kann jedoch der Energieunterschied zwischen der ersten und der zweiten Wasserstoffabstraktion erklärt werden (Abbildung 1).

Die CASSCF Rechnungen und die Analyse der beteiligten Zustände zeigen, dass die Bindungsordnung nach der Molekülorbitaltheorie bei knapp über zwei liegt. Der vierfach gebundene Zustand von  $\text{C}_2$  hat nur einen Anteil von 13.5% an der Gesamtwellenfunktion. Die effektive Bindungsordnung zeigt, dass  $\text{C}_2$  von vier Orbitalkombinationen Beiträge zu seiner Bindungsordnung erhält, die Bindung von Ethin erhält nur Beiträge von drei Orbitalkombinationen. Jedoch sind die Beiträge aus der  $\sigma$ -Bindung bei  $\text{C}_2$  deutlich kleiner als bei Ethin, sodass die effektive Bindungsordnung für  $\text{C}_2$  2.16 und für Ethin 2.86 beträgt.

Die Berechnung der Kraftkonstante zeigt, dass diese für  $\text{C}_2$  einen niedrigeren Wert als für Ethin hat. Der Wert der Kraftkonstante von  $\text{C}_2$  liegt zwischen den Werten von Ethin und Ethen.

Die Berechnungen von  $\text{C}_2$  im angeregten Zustand zeigen Abweichung des Verhaltens von  $\text{C}_2$  von *Badger's rule*. Für diese lässt sich keine einfache Relation zwischen effektiver Bindungsordnung, Kohlenstoff–Kohlenstoff Abstand und Kraftkonstante herstellen.

Für  $C_2$  im Grundzustand weisen die Kraftkonstante und die effektive Bindungsordnung darauf hin, dass die Bindung von  $C_2$  schwächer als die von Ethin ist. Jedoch wird die effektive Bindungsordnung bei  $C_2$  durch vier Komponenten gebildet. Ob dies Grund genug ist, für  $C_2$  eine Vierfachbindung zu postulieren und inwiefern dies hilft, das Verständnis der chemischen Bindung zu verbessern, muss ein jeder Leser selbst entscheiden.





### 3 Die Bindungssituation in Ditetrelinen

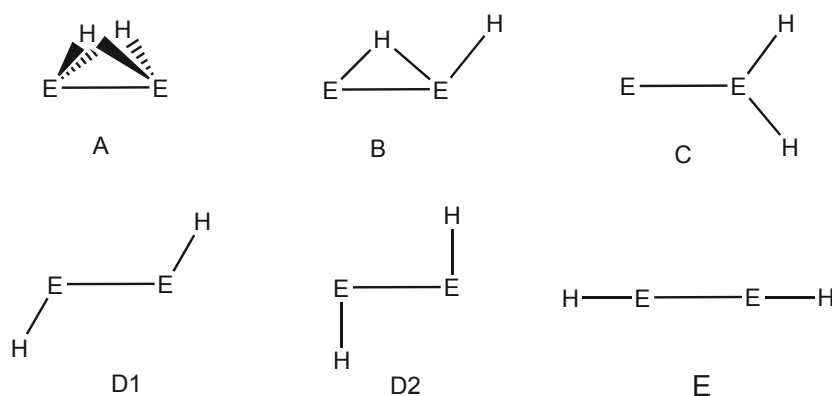
Als Ditetreline werden Verbindungen bezeichnet, bei denen zwei Gruppe-14 Atome miteinander verknüpft sind und jedes dieser Atome einen weiteren Liganden besitzt. Vertreter dieser Gruppe sind neben den Alkinen Disiline, Digermine, Distannine sowie Diplumbine.<sup>[123]</sup> Die Strukturen von Ditetrelinen  $LEEL$  mit verschiedenen Liganden  $L$  weisen eine Vielzahl von Konformeren auf. Um die Vielzahl an Konformeren zu untersuchen, werden die Strukturen von ausgewählten Systemen berechnet. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird das Thema eingeleitet. Der Ergebnisteil beginnt mit der Berechnung von  $MeGeGeMe$ , welches als vereinfachtes Testsystem für typische Ditetreline betrachtet werden kann. Im weiteren Verlauf wird  $Me_2NGeGeNMe_2$  berechnet, um den Einfluss von aminosubstituierten Liganden zu untersuchen. Mit  $Me_2NSiSiNMe_2$  und  $Me_2NSnSnNMe_2$  wird das Verhalten in der Gruppe der Ditetreline untersucht.  $Ar'GeGeAr'$  ist ein System, welches von P. Power synthetisiert wurde. Dies erlaubt den Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Arbeiten.  $L^*GeGeL^*$  und  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  sind Systeme mit aminosubstituierten Liganden, welche von C. Jones synthetisiert wurden. Im Anschluss wird  $L^\dagger SiSiL^\dagger$  und  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  untersucht, um den Einfluss der Zentralatome mit den originalen Liganden zu untersuchen.

#### 3.1 Einleitung

Die Einteilung des Periodensystems in Gruppen erlaubt die Zusammenfassung von Atomen mit der gleichen Valenzelektronenkonfiguration, was ähnliche Eigenschaften der Atome einer Gruppe zur Folge hat.<sup>[124]</sup> Dies führte dazu, dass zu Beginn des letzten Jahrhunderts der Versuch unternommen wurde, die schwereren Homologe von Alkenen oder Alkinen zu synthetisieren, was nicht gelang. Diese Misserfolge führten zur Doppelbindungsregel, welche besagt, dass Elemente mit einer Hauptquantenzahl von  $n > 2$  nicht in der Lage sind, Mehrfachbindungen untereinander auszubilden.<sup>[125–128]</sup> Die

ersten Synthesen von Verbindungen mit Silizium–Silizium, Silizium–Kohlenstoff und Phosphor–Phosphor Mehrfachbindungen führten zu einem Paradigmenwechsel. Wichtig für diese Erfolge war die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden.<sup>[129,130]</sup> Mittlerweile sind mehr als 1000 Verbindungen mit Mehrfachbindungscharakter bekannt und es gibt eine Reihe von Übersichtsartikeln.<sup>[131–135]</sup>

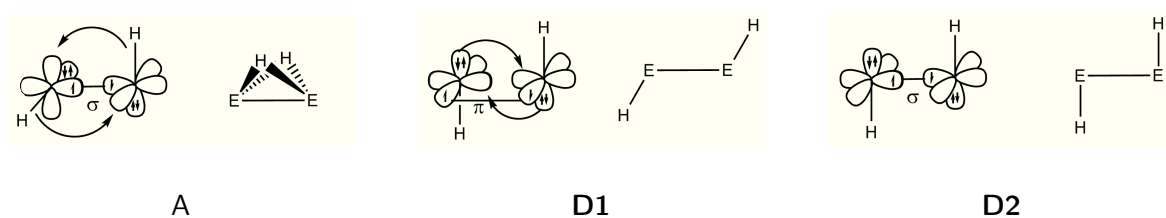
Theoretische<sup>[136–141]</sup> und experimentelle<sup>[142–148]</sup> Arbeiten zeigen, dass die schwereren Homologe von Ethin eine Vielzahl von Strukturmotiven aufweisen (Abbildung 4). 1



**Abbildung 4.** Übersicht über die auf der Potentialhyperfläche gefundenen Strukturen.

Im Gegensatz zu Ethin ist die lineare Struktur E kein Minimum auf der Potentialhyperfläche. Dies wurde durch Frenking *et. al* durch die höhere Anregungsenergie vom Dublett- in den Quartett-Zustand von EH für E=Si,Ge,Sn,Pb im Gegensatz zu E=C erklärt. In Struktur E liegen beide EH Fragmente im Quartett-Zustand vor und es werden drei *electron-sharing* Bindungen gebildet. Dazu muss die Anregung in diesen Zustand erfolgen, welche Energie kostet. Der Energiegewinn durch die *electron-sharing* Bindungen ist für E=C größer als der Energieverlust durch die Anregung in den Quartett-Zustand. Für E=Si,Ge,Sn,Pb jedoch ist der Energiegewinn bei der Bildung der drei *electron-sharing* Bindungen im Gegensatz zu Donor-Akzeptor Bindungen geringer als der Energieverlust für die Anregung in den Quartett-Zustand. Deshalb binden die schwereren Homologe im Dublett-Zustand (Abbildung 5).

Im Folgenden wird kurz auf die Bindungsverhältnisse der Strukturen **A**, **D1** und **D2** eingegangen (Abbildung 5). Für eine genauere Analyse sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[149]</sup> Bei Struktur **A** liegt eine *electron-sharing*  $\sigma$ -Bindung vor. Durch Verkippung



**Abbildung 5.** Unterschiede in der Wechselwirkung der HE-Fragmente in den Strukturen **A**, **D1** und **D2**.

der beiden EH-Fragmente finden zusätzlich zwei Donierungen aus der E–H Bindung in das leere Orbital des jeweiligen anderen EH-Fragment statt.

Bei der Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden werden die Strukturen **D1** und **D2** stabiler. Struktur **D1** besitzt eine *electron-sharing*  $\pi$ -Bindung. Durch eine Verkippung der EH Fragmente können je zwei Donierungen von Elektronendichte in leere Orbitale des anderen EH-Fragments stattfinden.

Die Struktur **D2** kann durch eine Drehung um  $90^\circ$  um die E–E Achse erhalten werden. Sie hat eine *electron-sharing*  $\sigma$ -Bindung, erlaubt jedoch keine Donierung von Elektronendichte in das leere Orbitale des jeweiligen anderen Fragments.

Nach dieser Erklärung besitzt die Struktur **D1** eine Mehrfachbindung und Struktur **D2** eine Einfachbindung. Experimentell wurden die ersten schwereren Homologe von Ethin mit sterisch anspruchsvollen Arylliganden  $\text{Ar}'$  ( $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^{i-2,6})_{2-2,6}$ ) synthetisiert.<sup>[150–152]</sup> Die Silizium- und Germaniumverbindung kristallisieren in der Struktur **D1** und die Bleiverbindung in Struktur **D2**. Nahezu alle daraufhin synthetisierten derartigen Germaniumverbindungen haben die Struktur **D1**. Durch die Verwendung von Aminoliganden, welche Elektronendichte in ein freies Orbital von Germanium donieren können, ist es möglich gezielt die Struktur **D2** zu synthetisieren.<sup>[153]</sup>

Die schwereren Homologen des Ethins sind sehr reaktionsfreudig. So reagieren Digermine mit Arylliganden  $\text{Ar}'$  mit Wasserstoff zu einer Mischung aus  $\text{Ar}'\text{HGeGeHAr}'$ ,  $\text{Ar}'(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ar}'$ , und  $\text{H}_3\text{GeAr}'$ .<sup>[154]</sup> Erste Reaktionsstudien wurden von Zhao *et. al* durchgeführt.<sup>[155]</sup> Digermine mit dem Aminoliganden  $\text{L}^*$  ( $\text{L}^* = \text{N}\{\text{Si}(\text{Me}_3)\}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}_{2-4,2,6}\}$ ) reagieren mit Wasserstoff je nach eingesetztem Liganden zum asymmetrisch hydrierten Produkt  $\text{L}^*\text{H}_2\text{GeGeL}^*$  und mit dem Liganden  $\text{L}^\dagger$  ( $\text{L}^\dagger = \text{N}\{\text{Si}(\text{iPr}_3)\}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{iPr}\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}_{2-4,2,6}\}$ ) zum symmetrisch hydrierten Produkt

$L^{\dagger}HGeGeHL^{\dagger}$ .<sup>[4,153]</sup> Ein zweifach hydriertes Produkt wurde mit Aminoliganden nicht beobachtet.

In den beiden folgenden Kapitel sollen die Ursachen für diese Vielzahl von Strukturen untersucht und erklärt werden. Außerdem wird der Reaktionsmechanismus von schwereren Homologen des Ethins mit Wasserstoff untersucht um die Entstehung der verschiedenen Produkte zu klären.

## 3.2 Nomenklatur und Methoden

Die Benennung der Strukturen erfolgt analog zu Frenking *et. al*.<sup>[149]</sup> **D1** ist die mehrfach gebundene Struktur mit einem Ligand–E–E Winkel von etwa 120° und **D2** die Struktur mit Einfachbindung und einem Ligand–E–E Winkel von etwa 90°. Die Berechnungen der elektronischen Energie *E* sowie die Strukturoptimierungen erfolgten mit Gaussian 09c,<sup>[156]</sup> dem darin enthaltenen Berny Algorithmus<sup>[157,158]</sup> in Verbindung mit den von Turbomole 6.6<sup>[159]</sup> berechneten Energien und Gradienten. Verwendet wurde das Becke Austauschfunktional und Perdews Korrelationsfunktional BP86<sup>[40,41]</sup> mit den def2-SVP<sup>[160]</sup> und def2-TZVPP<sup>[161]</sup> Basissätzen von Ahlrichs sowie die RI Näherung und den zugehörigen Hilfsbasen.<sup>[162–165]</sup>

Die Charakterisierung der stationären Punkte sowie die thermischen Korrekturen wurden durch die Berechnung der Hessematrix vorgenommen.<sup>[166–168]</sup> Dafür wurde zur Berechnung der freien Gibbs-Energie *G* die Temperatur 298.15 K und den Druck 0.1013 MPa verwendet. Temperatur 298.15 K und den Druck 0.1013 MPa verwendet.

Die Dispersionseffekte wurden mit Grimmes Dispersionskorrektur D3 mit Becke-Johnson Dämpfung erfasst.<sup>[51,54,60–62]</sup>

Die Abkürzung Ar' bezieht sich auf einen von P. Power verwendeten Liganden zur Synthese von Digerminen  $Ar' = C_6H_3(C_6H_3Pr_2^{i-2,6})_{2-2,6}$ . Die Abkürzung L\* bezieht sich auf der erste von C. Jones verwendete System mit Aminogruppe  $L^* = N\{Si(Me_3)\}\{C_6H_2Me\{C-(H)Ph_2\}_{2-4,2,6}\}$ . Die Abkürzung  $L^{\dagger}$  bezieht sich auf ein System von C. Jones mit größeren Liganden  $L^{\dagger} = N\{Si(iPr_3)\}\{C_6H_2iPr\{C-(H)Ph_2\}_{2-4,2,6}\}$ .

Die Energiedekompositionsanalysen wurden mit dem Programmpaket ADF 13.01a,<sup>[169,170]</sup> dem Funktional BP86 und dem Basissatz TZ2P+<sup>[171]</sup> durchgeführt.



Dabei wurde die mit Turbomole optimierte Struktur verwendet. Die Visualisierung erfolgte mit ADFView.<sup>[172]</sup> Der *cut-off value* für die Molekülorbitale beträgt, falls nicht anders erwähnt, 0.06 und für die Deformationsdichten 0.003.

Abstände zwischen Atomen werden mit  $d(\text{A-B})$ , Winkel mit  $a(\text{A-B-C})$  und Diederwinkel mit  $t(\text{A-B-C-D})$  bezeichnet.

### 3.3 Untersuchungen von MeGeGeMe

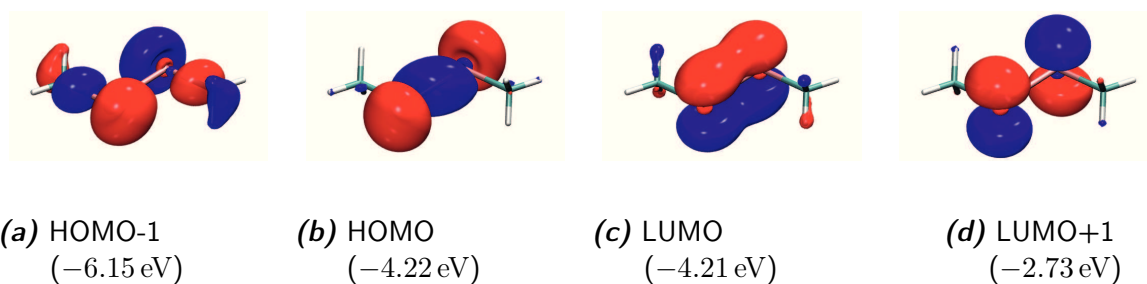
Das Molekül MeGeGeMe wird sowohl in der Struktur **D1** als auch in der Struktur **D2** berechnet. Beim Vergleich der beiden Strukturen fällt auf, dass die Struktur **D1** um  $15.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  stabiler ist als die Struktur **D2** (Tabelle 5). In der Struktur **D2**

**Tabelle 5:** Ausgewählte Parameter von MeGeGeMe in den Strukturen **D1** und **D2** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP). Bindungslängen in Å, Winkel in °, Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in  $\text{kcal/mol}^{-1}$  an.

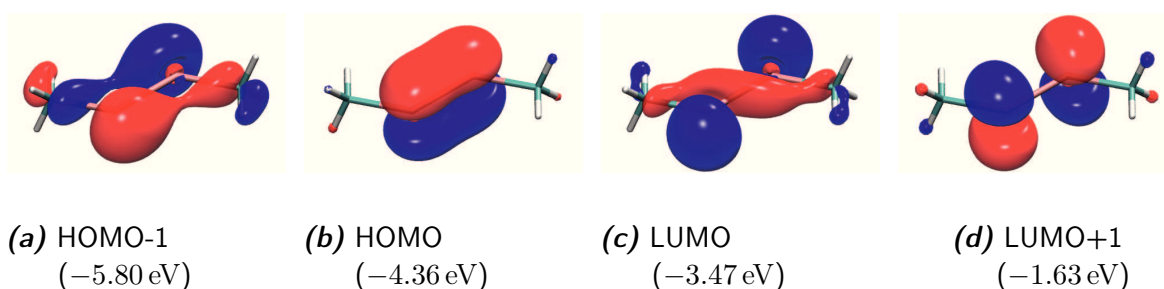
	<b>D1</b>	<b>D2</b>
$d(\text{Ge-Ge})$	2.233	2.697
$d(\text{Ge-C})$	1.995	2.015
$a(\text{Ge-Ge-C})$	126.6	93.3
$t(\text{C-Ge-Ge-C})$	0.0	0.0
BO	2.20	1.02
HOMO-LUMO	0.89	0.01
$\Delta E$	0.0	15.2

beträgt der HOMO-LUMO-Abstand nur 0.01 eV. Des Weiteren stellt die Struktur **D2** einen Übergangszustand auf der Potentialhyperfläche dar. Beim Übergang von Struktur **D1** zu Struktur **D2** mit Einfachbindung verringert sich der Ge-Ge-C-Winkel von  $126.6^\circ$  auf  $93.3^\circ$ , der Ge-Ge-Abstand erhöht sich um  $0.464 \text{ Å}$  auf  $2.697 \text{ Å}$  und die Bindungsordnung verringert sich von 2.2 auf 1.0.

Bei der Betrachtung der Grenzorbitale fällt auf, dass sich die Abfolge der Orbitale in Abhängigkeit der Struktur ändert. Die Struktur **D2** besitzt ein  $\pi$ -artiges LUMO und ein  $\sigma$ -artiges HOMO während bei der Struktur **D1** das LUMO  $\sigma$ -Charakter besitzt und das HOMO  $\pi$ -artig ausgebildet ist. Zum genaueren Verständnis der Bindungsverhältnisse werden sowohl EDA-NOCVs der Ge-Ge-Bindung als auch der Ge-C-Bindung von MeGeGeMe in den Strukturen **D1** und **D2** durchgeführt.



**Abbildung 6.** Die Grenzorbitale (BP86+D3BJ/TZVPP) von MeGeGeMe in der Struktur D2.



**Abbildung 7.** Die Grenzorbitale (BP86+D3BJ/TZVPP) von MeGeGeMe in der Struktur D1.

**Tabelle 6:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen **D1** und **D2** von MeGeGeMe. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>.

Ge–Ge-bond	<b>D1</b>		<b>D2</b>	
$E_{Int}$	-55.1		-41.2	
$E_{Disp}$	-3.9		-4.7	
$E_{Pauli}$	161.2		115.2	
$E_{Elstat}$	-95.0	44.7%	-85.3	56.2%
$E_{Orb}$	-117.4	55.3%	-66.4	43.8%
$E_{\sigma,1}$			-62.0	93.4%
$E_{D \rightarrow A,1}$	-39.2	35.4%		
$E_{D \rightarrow A,2}$	-39.2	31.4%		
$E_{\pi,1}$	-36.7	31.4%		
$E_{Prep}$	0.6		0.0	
BDE	54.5		41.2	

Wie aus den Ergebnissen der EDA-NOCV der Ge–Ge-Bindung beider Strukturen ersichtlich ist, beträgt der Unterschied in der Wechselwirkungsenergie zwischen beiden Strukturen 13.9 kcal/mol<sup>-1</sup> (Tabelle 6). Der Pauli-Term ist zwar für die Struktur

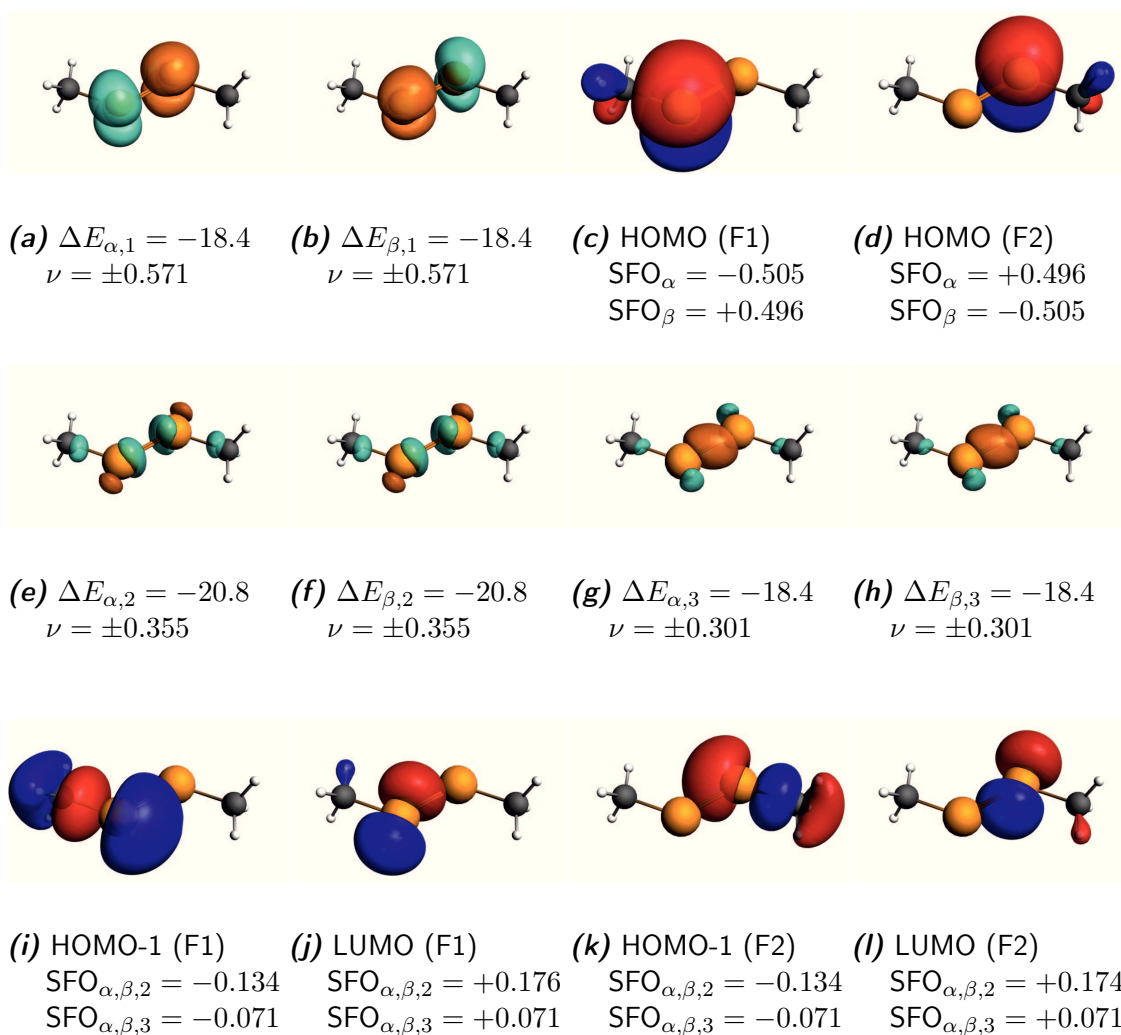
**Tabelle 7:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen **D1** und **D2** von MeGeGeMe. Energien in kcal/mol<sup>−1</sup>.

	<b>D1</b>		<b>D2</b>	
$E_{Int}$	−195.3		−159.6	
$E_{Disp}$	−5.5		−6.2	
$E_{Pauli}$	323.4		331.4	
$E_{Elstat}$	−213.8	41.66%	−228.5	47.13%
$E_{Orb}$	−299.4	58.34%	−256.3	52.87%
$E_{\sigma,1}$	−102.9	34.4%	−109.5	42.7%
$E_{\sigma,2}$	−172.4	57.6%	−122.2	47.7%
$E_{Prep,Ge}$	73.5		46.6	
$E_{Prep,L}$	16.4		19.8	
BDE	105.4		93.2	

**D1** größer, wird jedoch durch eine größere Orbitalwechselwirkung und Elektrostatik überkompensiert.

Die Wechselwirkungsenergie der Ge–C-Bindung liegt für Struktur **D1** 35.7 kcal/mol<sup>−1</sup> unter derjenigen von Struktur **D2** (Tabelle 7). Dies wird durch die Präparationsenergie der Struktur **D1** ausgeglichen. Hauptverantwortlich ist dafür die Anregung von Elektronen aus dem  $\sigma$  Orbital der Ge–Ge-Bindung in ein  $\pi^*$ -Orbital in Struktur **D1**. Die Paulienergie ist bei Struktur **D2** höher, während die elektrostatische Wechselwirkung etwas stärker ist. Der größte Unterschied mit 43.1 kcal/mol<sup>−1</sup> liegt in der Orbitalenergie. Insgesamt ist der Unterschied in der Bindungsdissoziationsenergie der Ge–C-Bindung zwischen beiden Strukturen bei MeGeGeMe vernachlässigbar.

Eine genaue Betrachtung der Orbitalwechselwirkung von Struktur **D1** zeigt, dass die Orbitalwechselwirkung der Ge–Ge-Bindung aus drei Hauptbestandteilen besteht (Abbildung 8). Der erste Bestandteil ist die  $\pi$ -artige Ge–Ge-Bindung. Diese trägt mit −36.7 kcal/mol<sup>−1</sup> zur Ge–Ge-Bindung bei. Die beiden anderen Bestandteile sind die Donierung eines Elektronenpaares eines Germaniums in ein leeres Orbital des zweiten Germaniums sowie die Donierung eines Elektronenpaares des zweiten Germaniums in ein leeres Orbital des ersten Germaniums. Die EDA-NOCV ist jedoch nicht in der Lage beide Donierungen zu trennen, sodass die Deformationsdichten 2 und 3 jeweils eine Linearkombination darstellen. An diesen Donierungen ist jeweils das HOMO−1 sowie das LUMO der Fragmente beteiligt. Die Donierung von Elektronendichte trägt mit



**Abbildung 8.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten GeMe und GeMe in der Struktur **D1**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

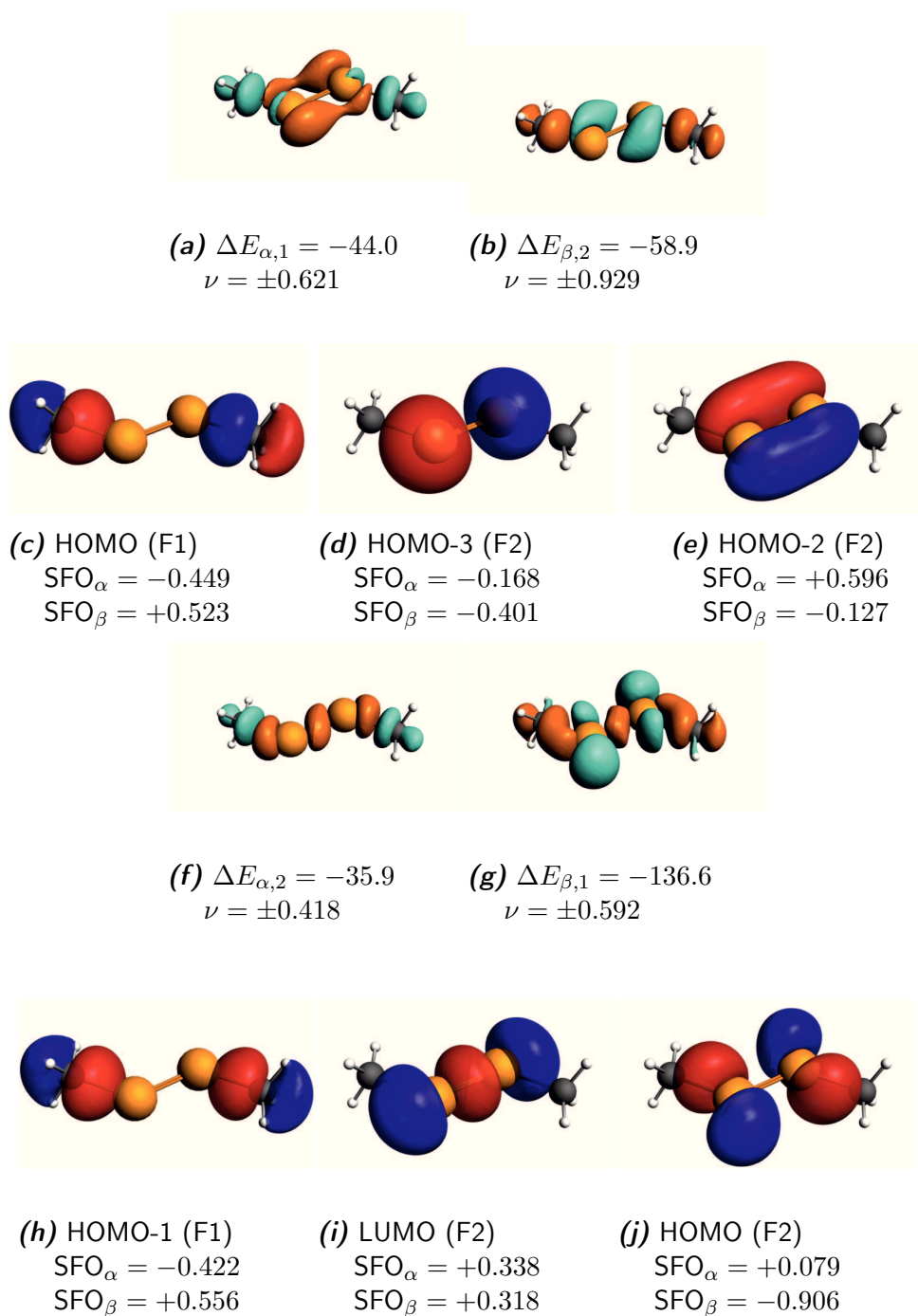
einer Orbitalenergie von insgesamt  $-78.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$  zur Gesamtorbitalwechselwirkung bei.

Die Orbitalwechselwirkung der Ge–C-Bindung kann in die  $+/-$  und die  $+/+$  Kombination der Ge–C-Bindung unterteilt werden (Abbildung 9). Beide Kombinationen können in den Anteil der  $\alpha$ -Elektronen, welche sich an den Methylgruppen befinden und den  $\beta$ -Elektronen, welche sich am  $\text{Ge}_2$ -Fragment befinden, unterteilt werden. Die alpha-Deformationsdichte liefert insgesamt  $79.9 \text{ kcal/mol}^{-1}$ , während die beta-Deformationsdichte mit  $195.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  beteiligt ist. Dies ist durch die Elektronegativität beider Fragmente zu verstehen. Die Deformationsdichten werden vom HOMO und HOMO–1 der Methylgruppen sowie LUMO, HOMO, HOMO–2 und HOMO–3 der  $\text{Ge}_2$ -Einheit gebildet.

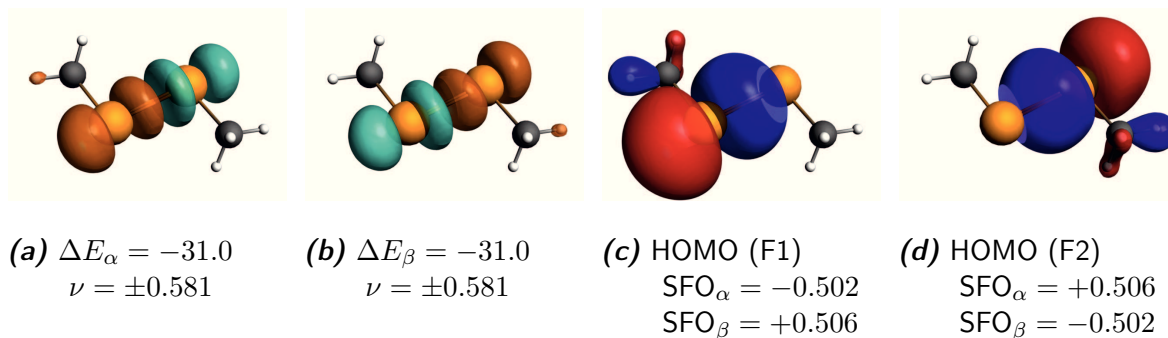
Der Orbitalterm der Ge–Ge-Bindung in der Struktur **D2** wird fast vollständig von einer einzigen Deformationsdichte beschrieben. Diese Deformationsdichte setzt sich aus den beiden, jeweils einfach besetzten HOMOs von beiden Fragmenten zusammen. Der zugehörige Energiebeitrag ist  $-62.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Insgesamt ist der Orbitalterm der Ge–Ge-Bindung in der Struktur **D2** um  $51.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$  kleiner als in Struktur **D1**. Die Anzahl der verschobenen Elektronendichte ist bei Struktur **D1** um etwa 0.3 Elektronen geringer.

Auch in der Struktur **D2** wird die Ge–C-Bindung von der  $+/-$  und der  $+/+$  Kombination der beteiligten Orbitale ausgebildet. Die  $+/-$  Kombination trägt mit  $100.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und die  $+/+$  Kombination mit  $122.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  zur Ge–Ge-Bindung bei. Die Donierung von Elektronendichte ist bei der Struktur **D2** mit insgesamt 2.2 Elektronen geringer als in Struktur **D1** mit 2.6 Elektronen. Dies spiegelt sich hier auch im höheren Energiebeitrag von  $275 \text{ kcal/mol}^{-1}$  in Struktur **D2** zu  $222.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  in Struktur **D1** wieder.

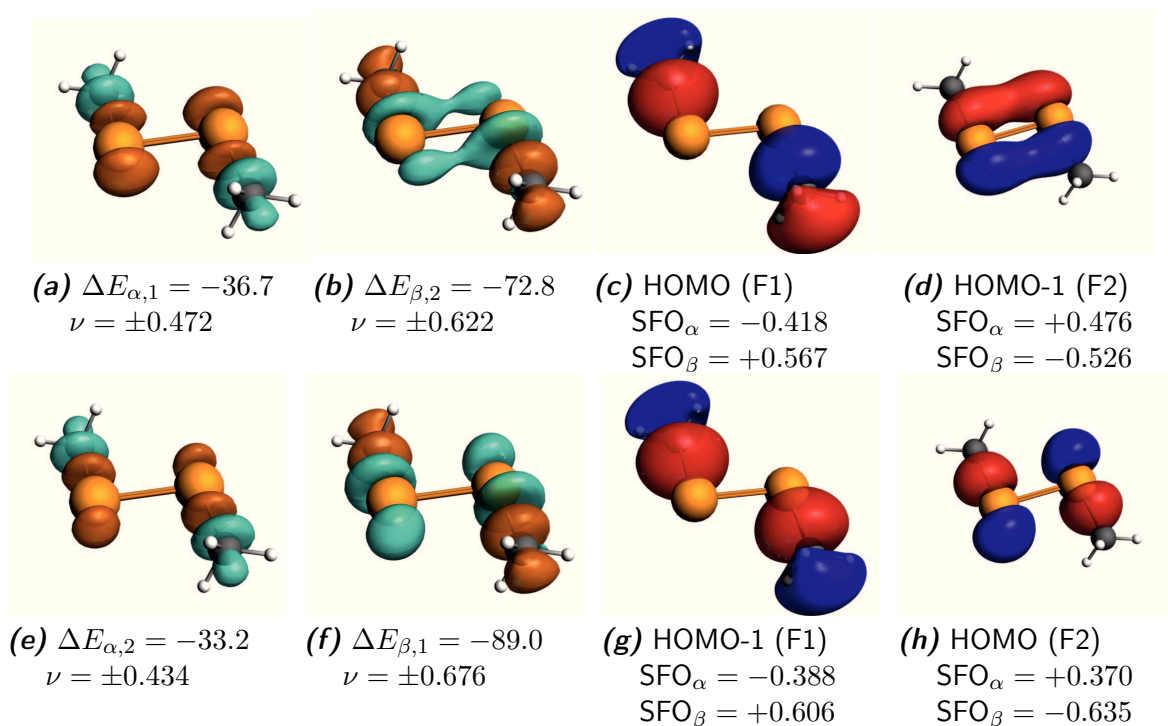
Die höhere Stabilität von Struktur **D1** kann auf den Einfluss der Dreifachbindung zurückgeführt werden. Die  $\pi$ -Bindung ist bei Struktur **D1** schwächer als die  $\sigma$ -Bindung in Struktur **D2**. Durch die Ausbildung von Donor-Akzeptor-Bindungen ist Struktur **D1** für MeGeGeMe jedoch stabiler als Struktur **D2**.



**Abbildung 9.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Me}_2$  in der Struktur **D1**. Bei der Bindungsbildung wird Elektrodichte vom türkisen Bereich in den orangenen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 10.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten GeMe und GeMe in der Struktur **D2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 11.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Me}_2$  in der Struktur **D2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

### 3.4 Untersuchungen von $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$

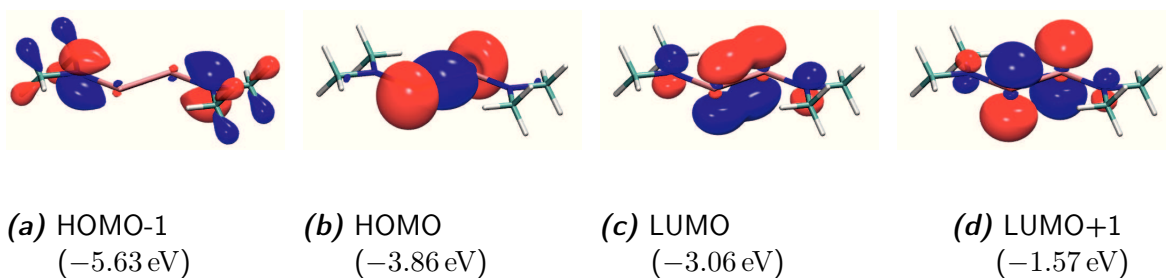
Um den Unterschied zwischen Methylgruppen und Aminoliganden zu analysieren, wird  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  als Testsystem berechnet. Dabei fällt auf, dass sich in Abhängigkeit der untersuchten Struktur der Winkel zwischen der N–Ge–Ge–N und der  $\text{NMe}_2$ -Ebene ändert (Tabelle 8). Unterschieden wird zwischen den Strukturen **D1-planar** und **D2-planar**, mit zur N–Ge–Ge–N-Ebene planar stehenden  $\text{NMe}_2$ -Gruppen, sowie den Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-senkrecht** mit zur N–Ge–Ge–N-Ebene senkrecht stehenden  $\text{NMe}_2$ -Gruppen.

**Tabelle 8:** Ausgewählte Parameter von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  in den Strukturen **D1-planar**, **D1-senkrecht**, **D2-planar** und **D2-senkrecht** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP). Bindungslängen in Å, Winkel in °, Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in  $\text{kcal/mol}^{-1}$  an.

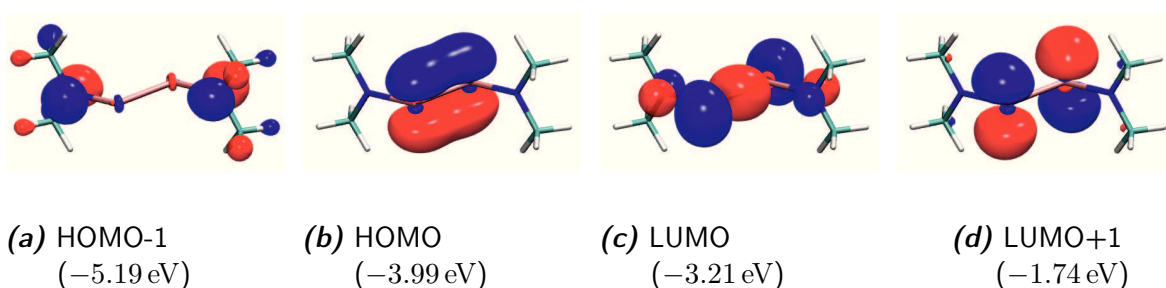
	D1-planar	D1-senkrecht	D2-planar	D2-senkrecht
d(Ge–Ge)	2.302	2.388	2.640	2.829
d(Ge–N)	1.854	1.854	1.862	1.925
a(Ge–Ge–N)	124.5	108.7	96.8	95.3
t(N–Ge–Ge–N)	0.0	0.0	0.0	0.0
BO	1.88	1.64	1.04	0.94
HOMO-LUMO	–0.60	0.78	0.80	–0.55
$\Delta E$	40.8	10.8	0.0	46.1

Aufgrund des negativen HOMO–LUMO-Abstands werden **D1-planar** und **D2-senkrecht** nicht weiter untersucht. Der Energieunterschied zwischen den **D1-senkrecht** und **D2-planar** liegt bei  $10.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und der Unterschied zwischen HOMO und LUMO beträgt jeweils etwa 0.8 eV. Die Struktur **D1-senkrecht** ist kein Minimum auf der Potentialhyperfläche. Im Vergleich zu  $\text{MeGeGeMe}$  weist  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  in der Struktur **D1-senkrecht** eine um etwa 0.15 Å längere Ge–Ge-Bindung auf. Dies steht im Einklang mit der Erniedrigung der Bindungsordnungen von 2.20 auf 1.64. Der N–Ge–Ge-Winkel beträgt  $108.7^\circ$  im Vergleich zu  $126.6^\circ$  in  $\text{MeGeGeMe}$ . All dies deutet auf eine Schwächung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  in Vergleich zu  $\text{MeGeGeMe}$  hin. Der Ge–Ge-Abstand von Struktur **D2-planar** sowie der N–Ge–Ge-Winkel ändert sich beim Übergang von Methylgruppen zu Aminoliganden nur gering.





**Abbildung 12.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  in der Struktur **D2-planar**.



**Abbildung 13.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**.

Das Orbitalschema von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  zeigen das von  $\text{MeGeGeMe}$  bekannte Schema von einer besetzten Ge–Ge- $\sigma$ -Bindung für **D2-planar** und einer besetzten Ge–Ge- $\pi$ -Bindung für **D1-senkrecht** (Abbildung 12 und 13).

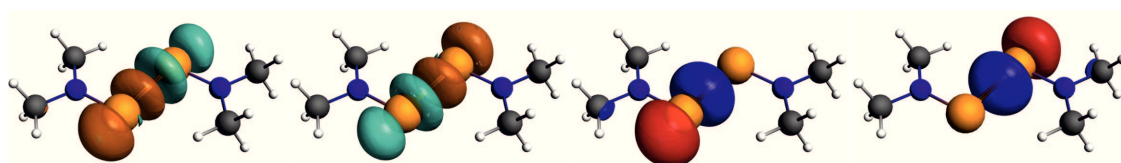
Um den Zusammenhang zwischen den Bindungstypen, dem Ge–Ge–N-Winkel sowie die relative Stellung des Liganden zur N–Ge–Ge–N-Ebene besser zu verstehen, wird eine EDA-NOCV Analyse der Strukturen **D2-planar** und **D1-senkrecht** durchgeführt.

Durch den höheren Elektrostatik- und Orbitalterm ist die Ge–Ge-Bindung in der Struktur **D2-planar**  $12.9 \text{ kcal/mol}^{-1}$  stabiler als in der Struktur **D1-senkrecht** (Tabelle 9). Der Vergleich mit den Ge–Ge-Bindungen in  $\text{MeGeGeMe}$  zeigt, dass die Stärke der  $\sigma$ -Bindung in Struktur **D2** beim Übergang von einer Methylgruppe zu einer Aminogruppe unverändert bleibt. Die Werte für die  $\pi$ -Bindung ändern sich jedoch stärker. So beträgt der Energiebeitrag der  $\pi$ -Bindung für  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$   $-28.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und bei  $\text{MeGeGeMe}$   $-36.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Der Hauptunterschied liegt in den unterschiedlich starken Donierungen von Elektronendichte der freien Elektronenpaare in die leeren Orbitale des jeweils anderen Fragments. Während diese bei

**Tabelle 9:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ . Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ .

Ge–Ge-bond	<b>D1-senkrecht</b>		<b>D2-planar</b>	
$E_{Int}$	–30.2		–43.1	
$E_{Disp}$	–5.6		–6.4	
$E_{Pauli}$	98.0		141.0	
$E_{Elstat}$	–51.9	42.3%	–102.4	57.6%
$E_{Orb}$	–70.8	57.7%	–75.4	42.4%
$E_{\sigma,1}$			–66.8	88.6%
$E_{\pi,1}$	–28.6	40.4%		
$E_{D \rightarrow A,1}$	–24.4	34.5%		
$E_{D \rightarrow A,2}$	–14.6	20.6%		
$E_{Prep,Ge}$	0.2		0.7	
BDE	30.0		42.4	

$\text{MeGeGeMe}$  mit  $-78.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und 1.3 Elektronen beträgt, sinkt dieser Wert für  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  auf  $-39.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und 0.9 Elektronen.



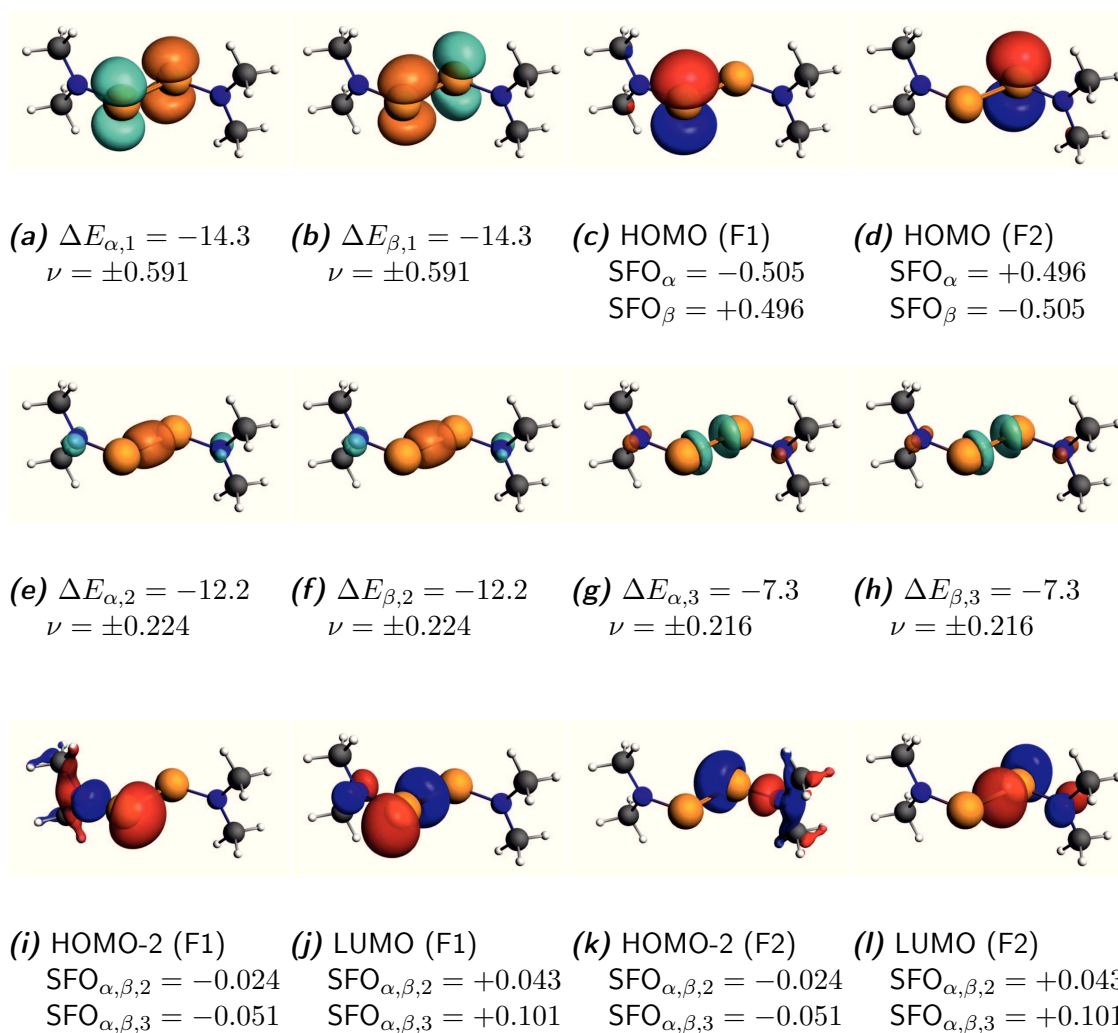
**(a)**  $\Delta E_{\alpha,1} = -33.4$   
 $\nu = \pm 0.576$      **(b)**  $\Delta E_{\beta,1} = -33.4$   
 $\nu = \pm 0.576$      **(c)** HOMO (F1)  
SFO $_{\alpha} = -0.501$   
SFO $_{\beta} = +0.508$      **(d)** HOMO (F2)  
SFO $_{\alpha} = +0.508$   
SFO $_{\beta} = -0.501$

**Abbildung 14.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NGe}$  und  $\text{GeNMe}_2$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in  $\text{kcal/mol}$ . Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

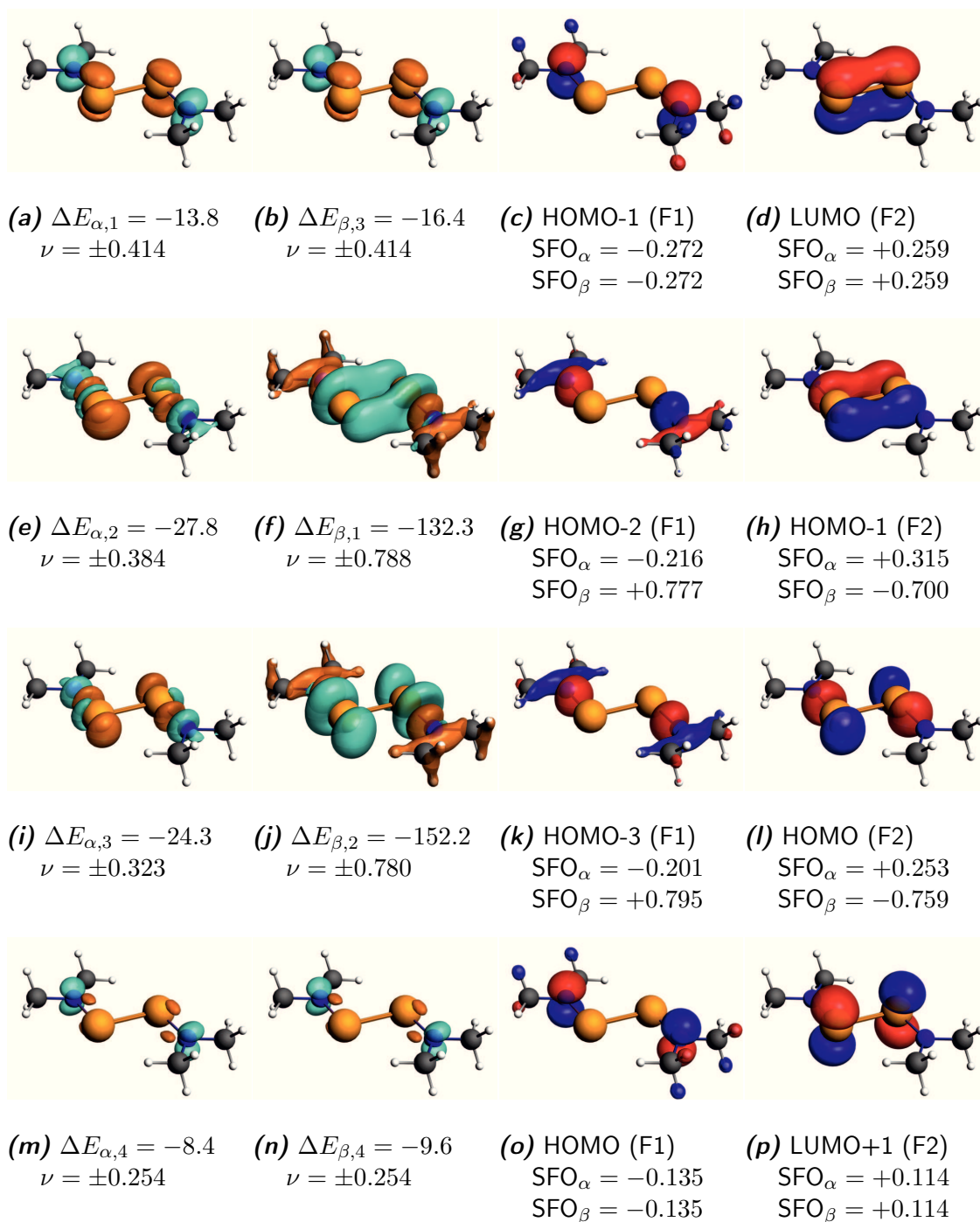
Die Wechselwirkungs- und Orbitalenergie der N–Ge-Bindungen ist für Struktur **D1-senkrecht** und Struktur **D2-planar** fast identisch (Tabelle 10).

Die Beiträge der Donierung von Elektronendichte betragen für Struktur **D2-planar**  $-48.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und für Struktur **D1-senkrecht**  $-37.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

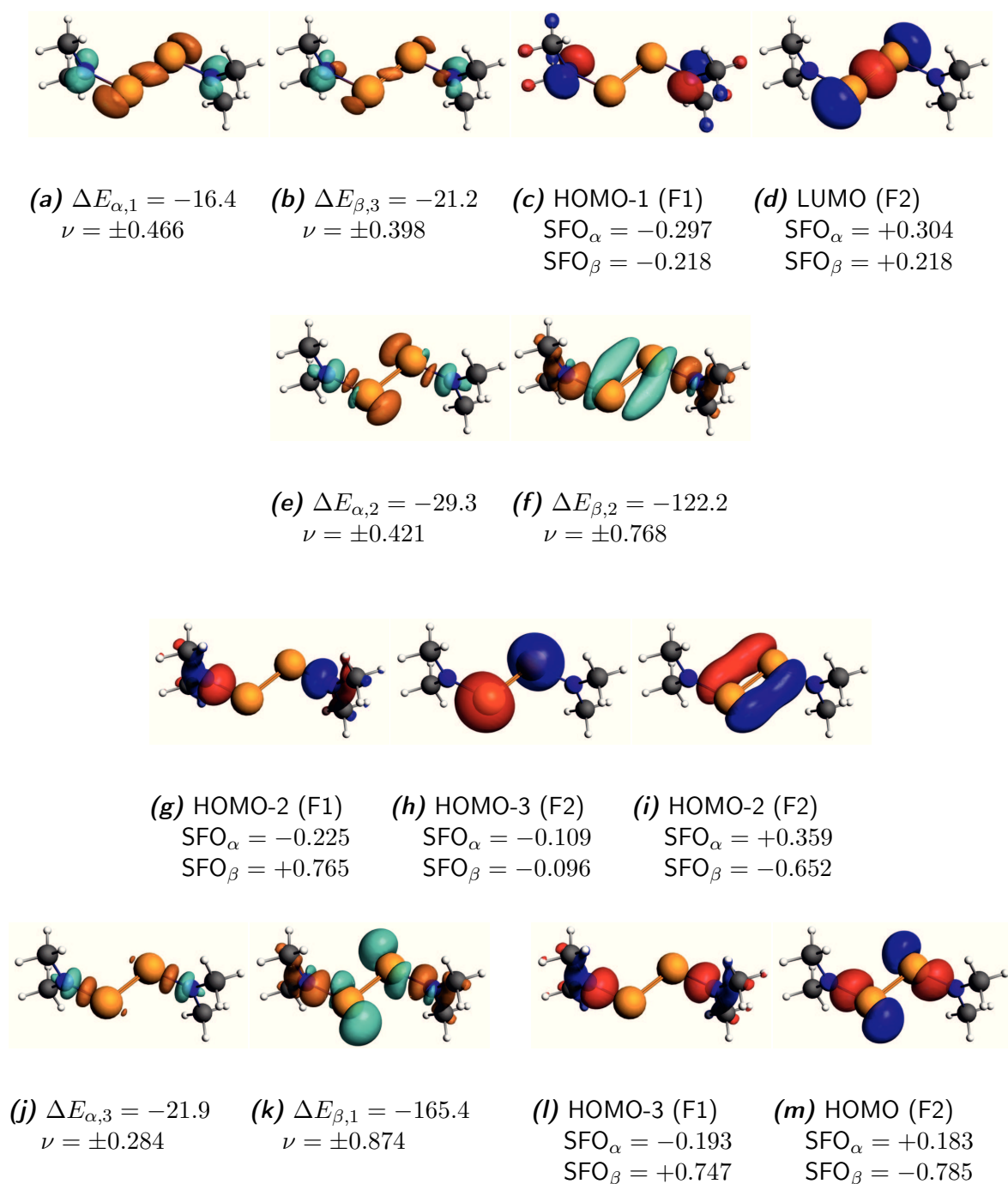
Dabei werden bei Struktur **D1-senkrecht** 0.86 Elektronen in das freie LUMO des  $\text{Ge}_2$ -Fragments doniert. Auch in Struktur **D2-planar** wird Elektronendichte von den freien Elektronenpaaren des Stickstoffs in das LUMO von  $\text{Ge}_2$  doniert.



**Abbildung 15.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NGe}$  und  $\text{GeNMe}_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 16.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NGe}$  und  $\text{GeNMe}_2$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ . Die Deformationsdichte 3 ist mit einem *cut-off* Wert von 0.0003 dargestellt.



**Abbildung 17.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $(\text{NMe}_2)_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in e.

**Tabelle 10:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ . Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ .

Ge-L-bond	<b>D1-senkrecht</b>		<b>D2-planar</b>	
$E_{Int}$	–267.4		–263.0	
$E_{Disp}$	–11.0		–11.7	
$E_{Pauli}$	434.7		452.5	
$E_{Elstat}$	–281.2	40.7%	–294.9	41.9%
$E_{Orb}$	–409.8	59.3%	–409.0	58.1%
$E_{\sigma,1}$	–151.5	37.0%	–160.1	39.1%
$E_{\sigma,2}$	–187.3	45.7%	–176.5	43.2%
$E_{D \rightarrow A,1}$	–37.6	9.2%	–30.2	7.4%
$E_{D \rightarrow A,2}$			–18.0	4.4%
$E_{Prep,Ge}$	66.3		45.0	
$E_{Prep,L}$	1.9		1.9	
BDE	199.2		216.1	

Die Präparierungsenergie ist für die  $\text{Ge}_2$ -Einheit in Struktur **D1** höher, da Elektronendichte aus der Ge–Ge- $\sigma$ -Bindung in die  $\pi$ -Bindung angeregt werden muss.

Für  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  ist die Struktur **D2** stabiler. Bedingt ist dies nicht, wie zu erwartet wäre, durch die Donierung von Elektronendichte in das freie  $\pi$ -Orbital von  $\text{Ge}_2$  in Struktur **D2**. Auch wenn  $\text{Ge}_2$  in der Struktur **D1** berechnet wird, kann durch eine Rotation der Liganden eine Donierung erhalten werden. Dies bedingt eine Schwächung der Ge–Ge-Bindung in der Struktur **D1**, sodass die Struktur **D2** stabiler wird. Für Struktur **D2** ändert sich die Stärke der Ge–Ge-Bindung in Abhängigkeit des Liganden nur gering.

### 3.5 Untersuchungen von $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$

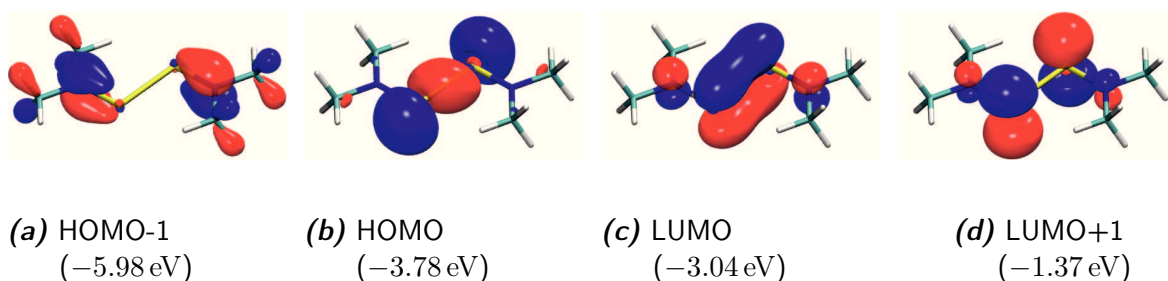
Um den Unterschied zwischen Germanium und Silizium mit Aminoliganden zu untersuchen, wird eine EDA-NOCV von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  durchgeführt und mit  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  verglichen.

Die berechneten Strukturen für  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  zeigen die mehrfach gebundene Struktur **D1-senkrecht** und die einfach gebundene Struktur **D2-planar** auf (Tabelle 11).

Der Energieunterschied zwischen beiden Strukturen verringert sich im Gegensatz zu  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  um  $3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  auf  $7.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

**Tabelle 11:** Ausgewählte Parameter von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  in den Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP). Bindungslängen in Å, Winkel in °, Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in  $\text{kcal/mol}^{-1}$  an.

	D1-senkrecht	D2-planar
d(Si–Si)	2.254	2.497
d(Si–N)	1.733	1.742
a(Si–Si–N)	113.9	98.5
t(N–Si–Si–N)	0.0	0.0
BO	1.84	1.02
HOMO-LUMO	1.04	0.74
$\Delta E$	7.1	0.0



**Abbildung 18.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  in der Struktur **D2-planar**.

Die Grenzorbitale von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  zeigen die schon für  $\text{MeGeGeMe}$  und  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  gefundene Abfolge von HOMO und LUMO in den Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** (Abbildung 18 und 19).

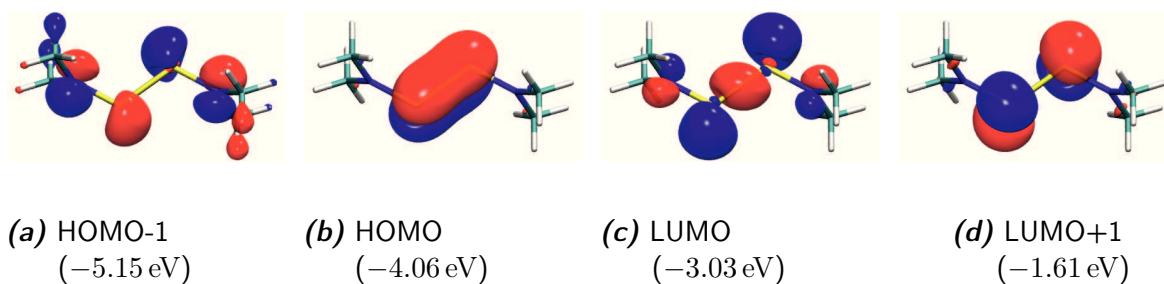
Der Unterschied in der Wechselwirkungsenergie zwischen beiden Strukturen für  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  beträgt  $8.9 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Tabelle 12). Bei beiden Strukturen beträgt der Orbitalterm etwa  $-92 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Obwohl die Beiträge von Orbitalterm, Elektrostatikterm und Pauliterm in  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  größer als in  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  sind, ändern sich die relative Beiträge im Vergleich zu  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  kaum.

Die Stärke der  $\pi$ -Bindung ist  $6.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  höher als in  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ . Auch die Ge–Ge-Donor-Akzeptor-Bindungen sind  $15.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  stärker. (Abbildung 20 und 21).

Die Wechselwirkungsenergie der Si–N-Bindungen ist nahezu unabhängig von der Struktur und liegt bei etwa  $-295 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Tabelle 13).





**Abbildung 19.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**.

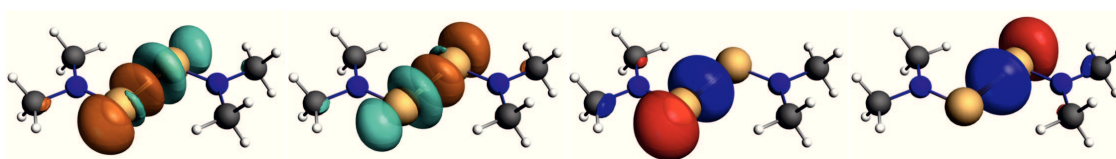
**Tabelle 12:** EDA-NOCV Ergebnisse der Si–Si-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ . Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ .

Si–Si-bond	D1-senkrecht		D2-planar	
$E_{Int}$	−36.5		−45.4	
$E_{Disp}$	−5.4		−6.2	
$E_{Pauli}$	122.7		162.7	
$E_{Elstat}$	−60.8	39.53%	−110.5	54.76%
$E_{Orb}$	−93.0	60.47%	−91.3	45.24%
$E_{\sigma,1}$			−79.2	86.7%
$E_{\pi,1}$	−34.8	37.4%		
$E_{D \rightarrow A,1}$	−21.2	22.8%		
$E_{D \rightarrow A,2}$	−33.0	35.5%		
$E_{Prep}$	0.2		0.9	
BDE	36.3		44.5	

**Tabelle 13:** EDA-NOCV Ergebnisse der Si–L-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ . Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ .

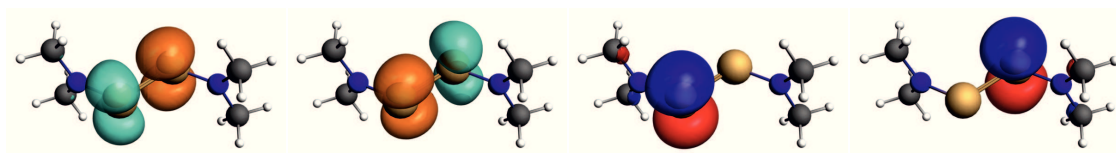
Si–L-bond	D1-senkrecht		D2-planar	
$E_{Int}$	−295.1		−294.6	
$E_{Disp}$	−10.6		−11.3	
$E_{Pauli}$	520.3		550.9	
$E_{Elstat}$	−321.4	39.94%	−349.2	41.86%
$E_{Orb}$	−483.4	60.06%	−485.1	58.14%
$E_{\sigma,1}$	−178.0	36.8%	−208.5	43.0%
$E_{\sigma,2}$	−219.7	45.4%	−202.8	41.8%
$E_{D \rightarrow A,1}$	−35.5	7.3%	−35.8	7.4%
$E_{D \rightarrow A,2}$			−23.4	4.8%
$E_{Prep,Si}$	20.9		6.5	
$E_{Prep,L}$	2.2		2.4	
BDE	272.0		285.7	



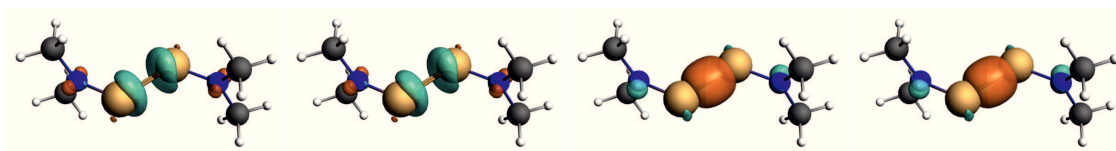


- (a)  $\Delta E_{\alpha,1} = -39.6$   $\nu = \pm 0.576$  (b)  $\Delta E_{\beta,1} = -39.6$   $\nu = \pm 0.576$  (c) HOMO (F1)  $\text{SFO}_{\alpha} = -0.500$   $\text{SFO}_{\beta} = +0.508$  (d) HOMO (F2)  $\text{SFO}_{\alpha} = +0.508$   $\text{SFO}_{\beta} = -0.500$

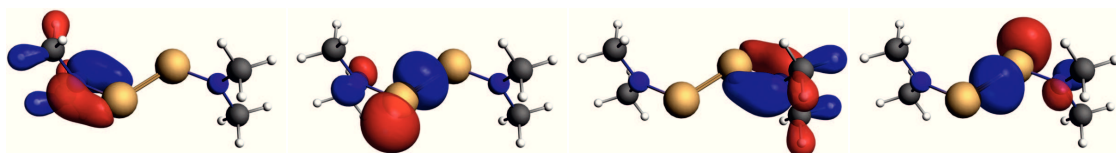
**Abbildung 20.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{SiNMe}_2$  und  $\text{SiNMe}_2$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



- (a)  $\Delta E_{\alpha,1} = -17.4$   $\nu = \pm 0.582$  (b)  $\Delta E_{\beta,1} = -17.4$   $\nu = \pm 0.582$  (c) HOMO (F1)  $\text{SFO}_{\alpha} = -0.505$   $\text{SFO}_{\beta} = +0.495$  (d) HOMO (F2)  $\text{SFO}_{\alpha} = +0.495$   $\text{SFO}_{\beta} = -0.505$



- (e)  $\Delta E_{\alpha,2} = -10.6$   $\nu = \pm 0.244$  (f)  $\Delta E_{\beta,2} = -10.6$   $\nu = \pm 0.244$  (g)  $\Delta E_{\alpha,3} = -16.5$   $\nu = \pm 0.242$  (h)  $\Delta E_{\beta,3} = -16.5$   $\nu = \pm 0.242$



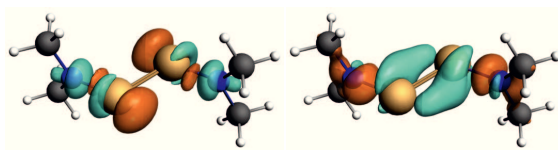
- (i) HOMO-1 (F1)  $\text{SFO}_{\alpha,\beta,2} = -0.085$   $\text{SFO}_{\alpha,\beta,3} = -0.040$  (j) LUMO (F1)  $\text{SFO}_{\alpha,\beta,2} = +0.116$   $\text{SFO}_{\alpha,\beta,3} = +0.046$  (k) HOMO-1 (F2)  $\text{SFO}_{\alpha,\beta,2} = -0.085$   $\text{SFO}_{\alpha,\beta,3} = -0.040$  (l) LUMO (F2)  $\text{SFO}_{\alpha,\beta,2} = +0.116$   $\text{SFO}_{\alpha,\beta,3} = +0.046$

**Abbildung 21.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{SiNMe}_2$  und  $\text{SiNMe}_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

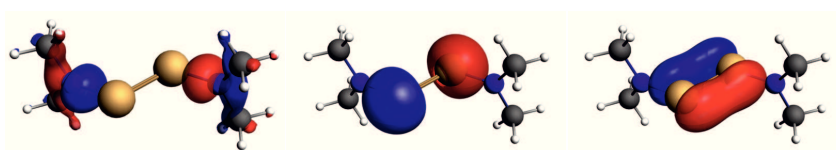
Für die Anregung von zwei Elektronen in das  $\pi$ -Orbital von  $\text{Si}_2$  und die Strukturänderung während der Bindungsbildung werden insgesamt  $20.9 \text{ kcal/mol}^{-1}$  benötigt. In **D2-planar** werden hierfür nur  $6.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  benötigt.

Während die  $\sigma$ -Bindungen in Struktur **D1-senkrecht** und **D2-planar**  $-397.7$  bzw.  $-411.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  ausmachen, beträgt der Energiebeitrag der Donierung von Elektronendichte  $-35.5$  bzw.  $-59.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

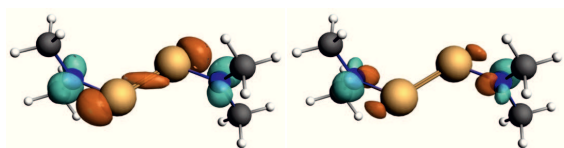
Auch bei  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  wird die E–E-Bindung in der Struktur **D1-senkrecht** durch die Donierung von Elektronendichte aus den Orbitalen der freien Elektronenpaare des Stickstoffs geschwächt, sodass Struktur **D2-planar** die energetisch günstigere Struktur darstellt. Im Vergleich zu  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  nimmt bei  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  die Stärke der E–E-Bindung zu.



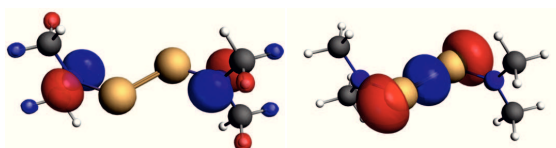
(a)  $\Delta E_{\alpha,1} = -37.1$   $\nu = \pm 0.460$       (b)  $\Delta E_{\beta,2} = -140.9$   $\nu = \pm 0.776$



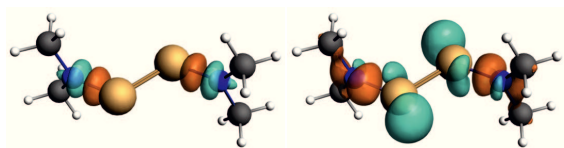
(c) HOMO-2 (F1)  $\text{SFO}_{\alpha} = -0.198$   $\text{SFO}_{\beta} = +0.772$       (d) HOMO-3 (F2)  $\text{SFO}_{\alpha} = -0.187$   $\text{SFO}_{\beta} = -0.165$       (e) HOMO-2 (F2)  $\text{SFO}_{\alpha} = +0.406$   $\text{SFO}_{\beta} = -0.604$



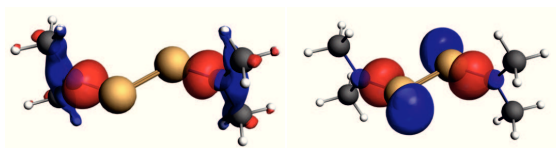
(f)  $\Delta E_{\alpha,2} = -16.0$   $\nu = \pm 0.408$       (g)  $\Delta E_{\beta,3} = -19.5$   $\nu = \pm 0.328$



(h) HOMO-1 (F1)  $\text{SFO}_{\alpha} = -0.241$   $\text{SFO}_{\beta} = -0.159$       (i) LUMO (F2)  $\text{SFO}_{\alpha} = +0.253$   $\text{SFO}_{\beta} = +0.171$

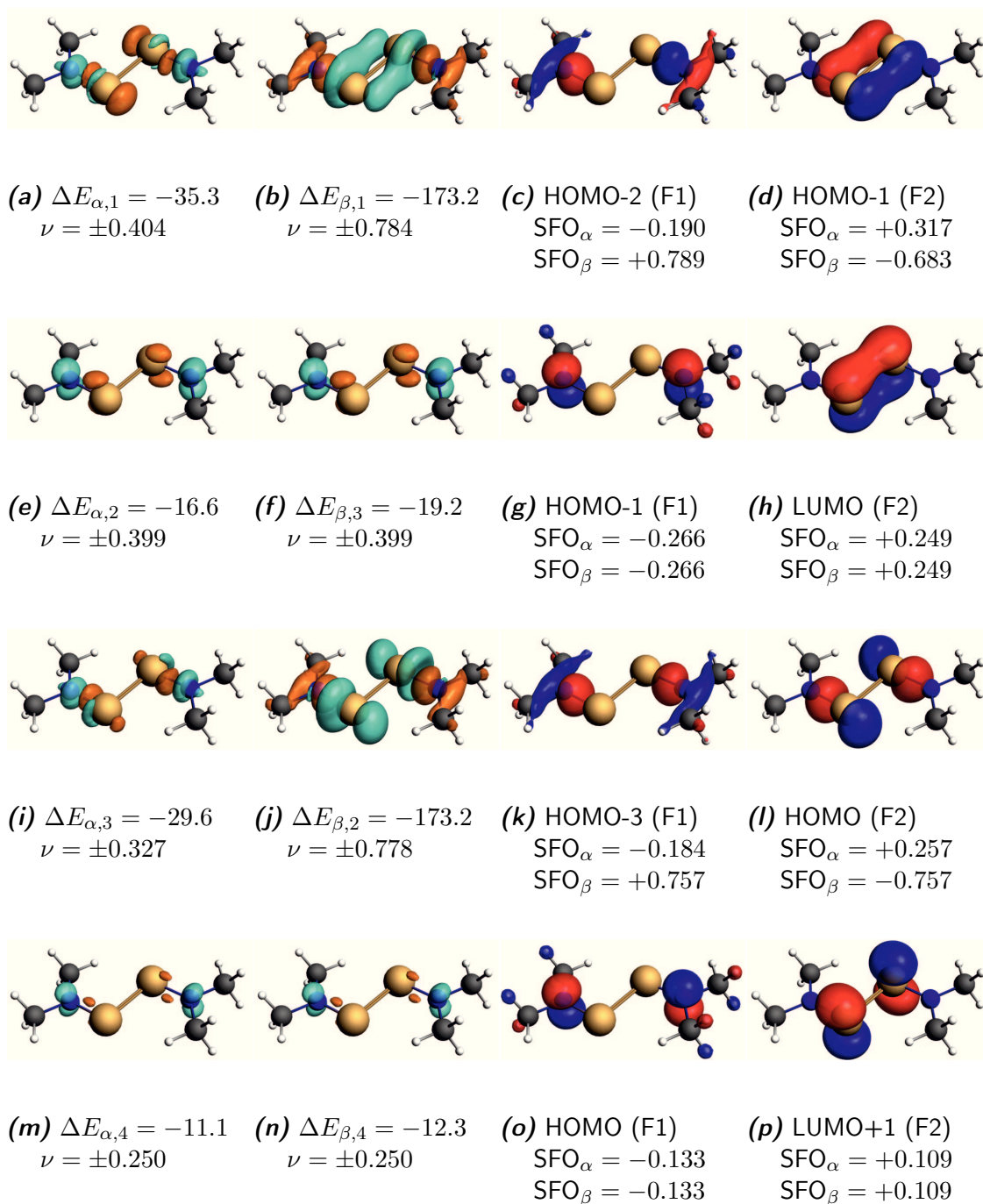


(j)  $\Delta E_{\alpha,3} = -26.3$   $\nu = \pm 0.269$       (k)  $\Delta E_{\beta,1} = -193.4$   $\nu = \pm 0.895$



(l) HOMO-3 (F1)  $\text{SFO}_{\alpha} = 0.181$   $\text{SFO}_{\beta} = +0.757$       (m) HOMO (F2)  $\text{SFO}_{\alpha} = +0.152$   $\text{SFO}_{\beta} = -0.812$

**Abbildung 22.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Si}_2$  und  $(\text{NMe}_2)_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 23.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Si}_2$  und  $(\text{NMe}_2)_2$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ . Die Deformationsdichten  $D_{\beta,3}$  sowie  $D_{\alpha,3}$  wurden mit einem *cut-off* Wert von 0.0003 dargestellt.

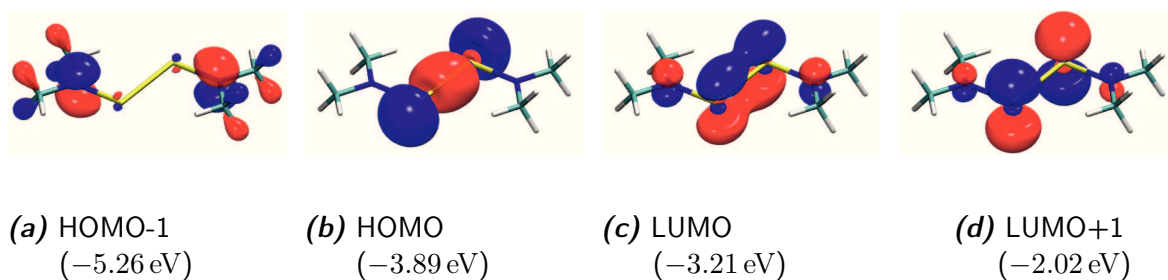
### 3.6 Untersuchungen von $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$

Um den Unterschied zwischen  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  zu untersuchen, wird  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  als Testsystem in den beiden Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** berechnet.

Der Sn–Sn–N-Winkel liegt in der Struktur **D1-senkrecht** bei  $73.1^\circ$ . Es war nicht möglich, eine Struktur zu berechnen, bei der dieser Winkel bei etwa  $120^\circ$  lag. Die Struktur erinnert an Struktur **A**, welche für HEEH die günstigste Struktur auf der Potentialhyperfläche darstellt (siehe Abschnitt 3.1). Der Unterschied im Sn–Sn-Abstand zwischen diesen beiden Strukturen beträgt  $0.18 \text{ \AA}$ . Damit ist der Unterschied des E–E Abstands zwischen den Strukturen **D1-planar** und **D2-senkrecht** bei Zinn am geringsten. Die Struktur **D2-planar** ist energetisch günstiger als die Struktur **D1-senkrecht** (Tabelle 14).

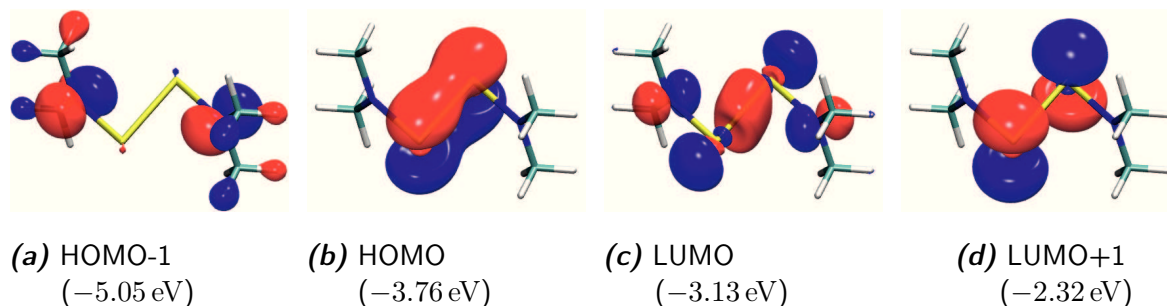
**Tabelle 14:** Ausgewählte Parameter von  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  in den Strukturen **D1-planar** und **D2-senkrecht** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP). Bindungslängen in  $\text{\AA}$ , Winkel in  $^\circ$ , Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in  $\text{kcal/mol}^{-1}$  an.

	D1-senkrecht	D2-planar
d(Sn–Sn)	2.852	3.032
d(Sn–N)	2.115	2.070
a(Sn–Sn–N)	73.1	94.9
t(N–Sn–Sn–N)	0.0	0.0
BO	1.23	0.96
HOMO-LUMO	0.60	0.68
$\Delta E$	11.5	0.0



**Abbildung 24.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  in der Struktur **D2-planar**.

Die Grenzorbitale zeigen das bekannte Schema mit dem besetzten  $\sigma$ -Orbital und dem unbesetzten  $\pi$ -Orbital für **D2-planar** und das unbesetzte  $\sigma$ -Orbital und das besetzte  $\pi$ -Orbital für **D1-senkrecht** (Abbildung 24 und 25).



**Abbildung 25.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**.

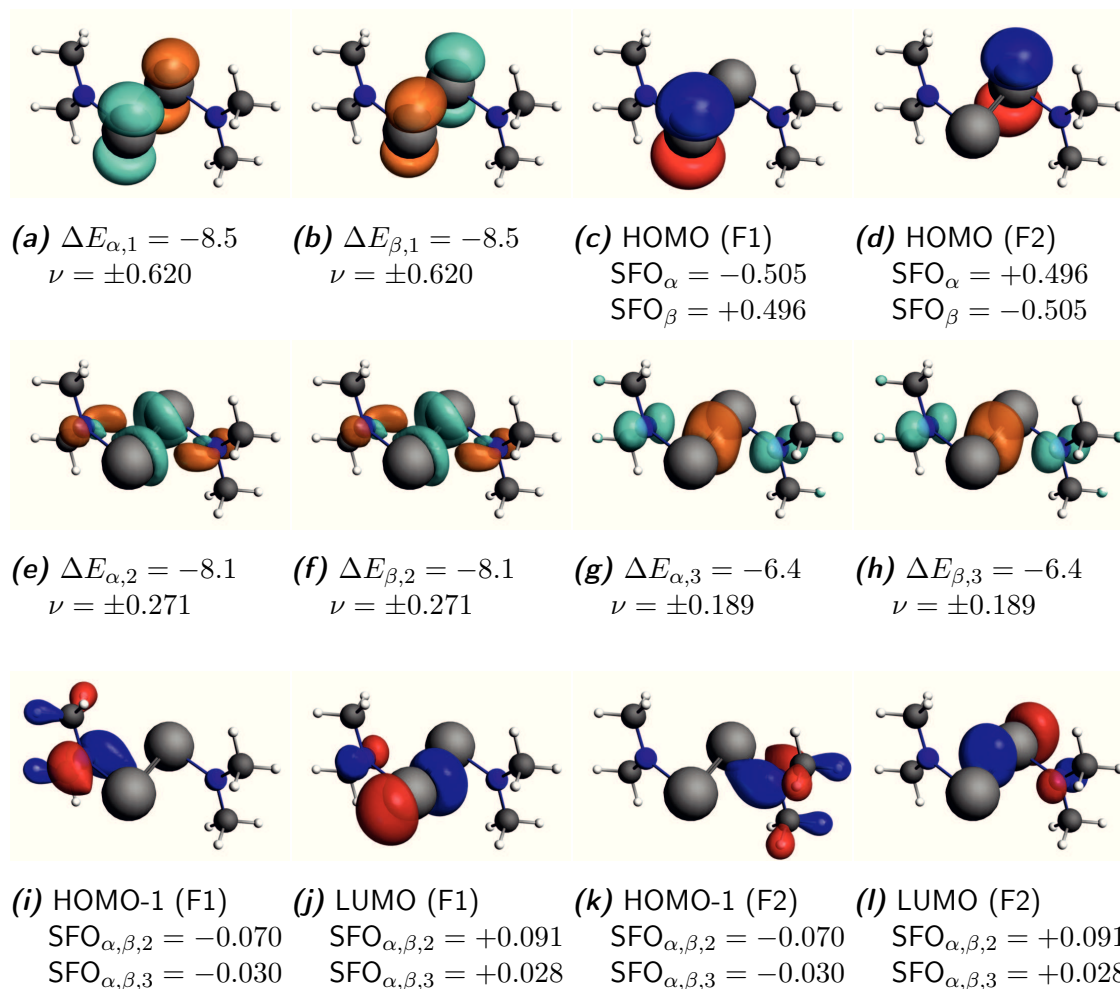
**Tabelle 15:** EDA-NOCV Ergebnisse der Sn–Sn-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ . Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ .

Sn–Sn-bond	<b>D1-senkrecht</b>		<b>D2-planar</b>	
$E_{Int}$	−28.3		−39.5	
$E_{Disp}$	−10.5		−7.2	
$E_{Pauli}$	84.7		114.3	
$E_{Elstat}$	−52.4	51.07%	−89.1	60.74%
$E_{Orb}$	−50.2	48.93%	−57.6	39.26%
$E_{\sigma,1}$			−51.2	88.9%
$E_{\pi,1}$	−17.0	33.9%		
$E_{D \rightarrow A,1}$	−16.2	32.3%		
$E_{D \rightarrow A,2}$	−12.8	25.5%		
$E_{Prep}$	0.8		0.4	
BDE	27.5		39.1	

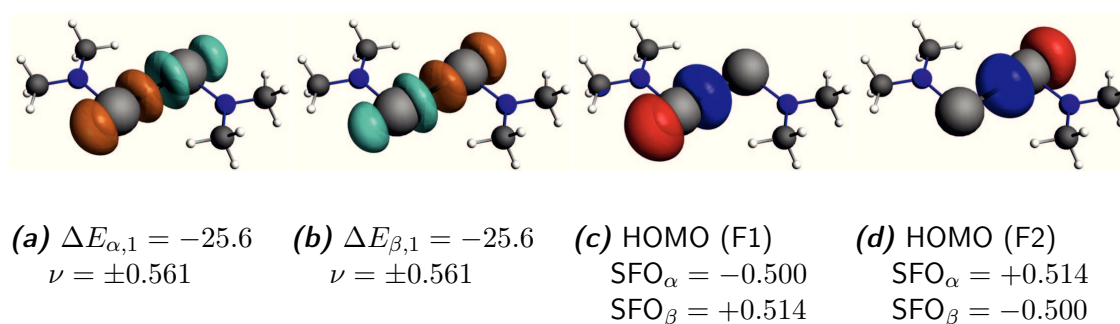
Die Wechselwirkungsenergie liegt bei Struktur **D1-senkrecht** bei  $-28.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und bei **D2-planar** bei  $-39.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Tabelle 15). Durch die größere Nähe der Liganden ist bei Struktur **D1-senkrecht** auch die Dispersionskorrektur zu BP86 höher.

Im Vergleich zu  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  nimmt der Orbitalterm bei **D1-senkrecht** um etwa  $20 \text{ kcal/mol}^{-1}$  ab (Abbildung 26). Bei Struktur **D2-planar** liefert die  $\sigma$ -Bindung mit  $-51.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  mehr als 90% der Orbitalwechselwirkung. Diese ist  $15.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  geringer als in  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  (Abbildung 27).

Die EDA-NOCV der Sn–N-Bindung zeigt, dass die Liganden bei **D2-planar** stärker gebunden sind (Tabelle 16). Bei Struktur **D2-planar** ist die Donor-Akzeptor Wech-



**Abbildung 26.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{SnNMe}_2$  und  $\text{SnNMe}_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ . Der *cut-off*-Wert der Deformationsdichten für  $D_3$  und  $D_2$  beträgt 0.001.



**Abbildung 27.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)$  und  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

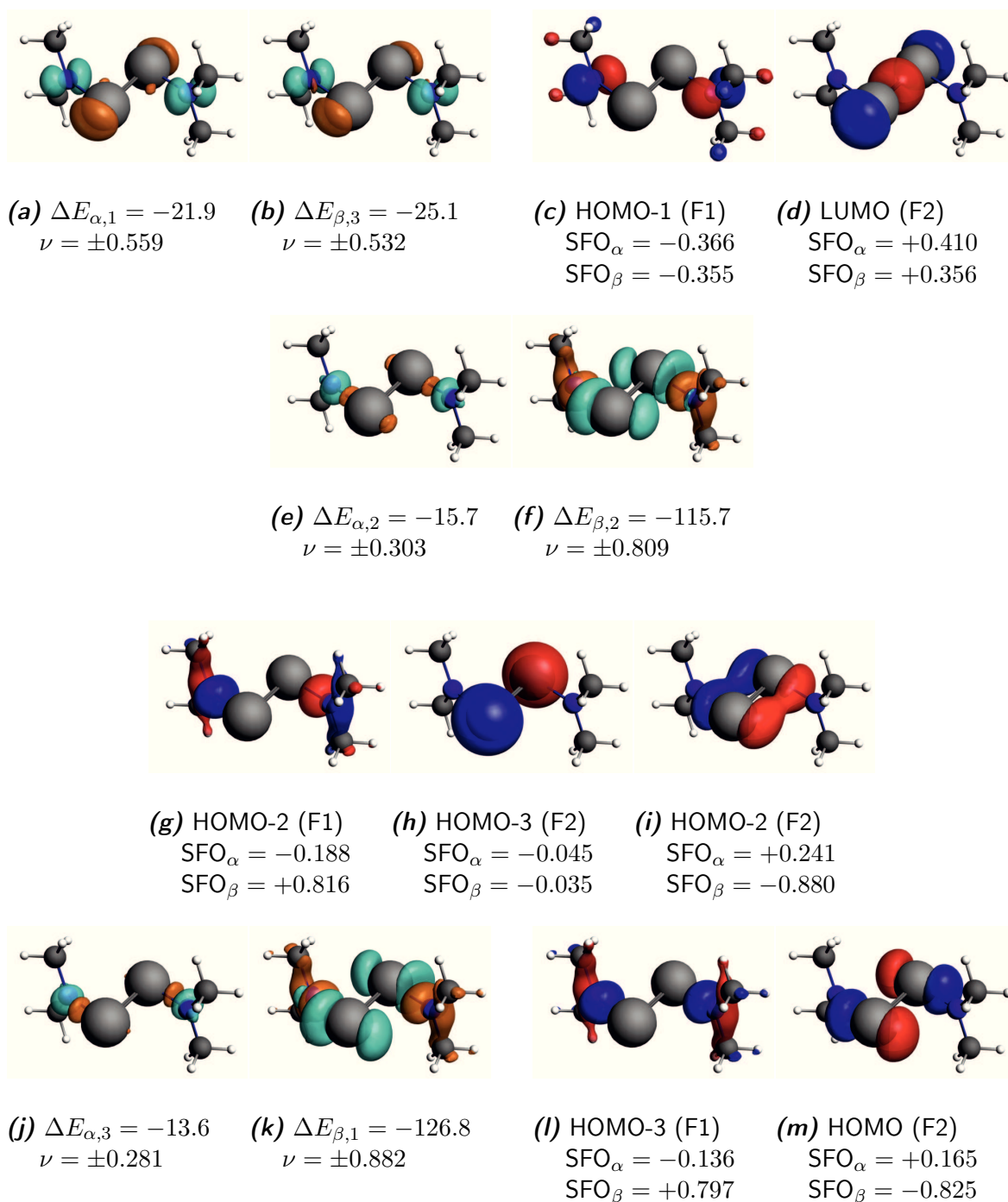
**Tabelle 16:** EDA-NOCV Ergebnisse der Sn–L-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ . Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ .

Sn-L	<b>D1-senkrecht</b>		<b>D2-planar</b>	
$E_{Int}$	–243.6		–236.1	
$E_{Disp}$	–16.1		–13.2	
$E_{Pauli}$	333.2		367.1	
$E_{Elstat}$	–219.3	39.12%	–247.1	41.88%
$E_{Orb}$	–341.3	60.88%	–342.9	58.12%
$E_{\sigma,1}$	–131.4	38.5%	–137.3	40.0%
$E_{\sigma,2}$	–140.4	41.1%	–152.8	44.6%
$E_{D \rightarrow A,1}$	–47.0	13.8%	–21.3	6.2%
$E_{D \rightarrow A,2}$			–13.3	3.9%
$E_{Prep,Sn}$	33.7		4.9	
$E_{Prep,L}$	1.4		1.5	
BDE	208.5		229.8	

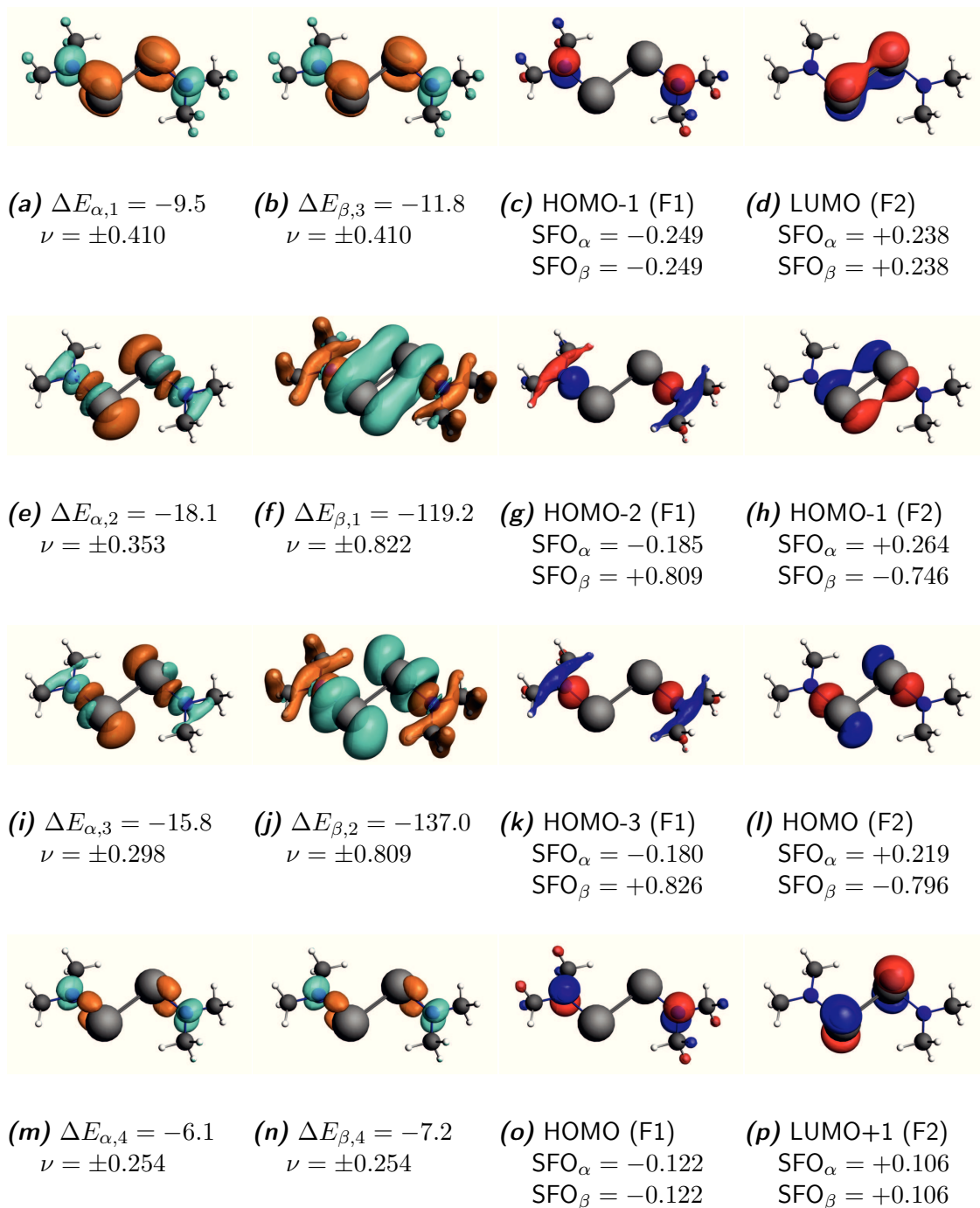
selwirkung  $12.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$  schwächer als bei **D1-senkrecht**. Der Energiebeitrag der Donierungen liegt für **D2-planar** bei  $-34.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und für **D1-senkrecht** bei  $-47.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Abbildung 28 und 29).

Im Vergleich mit  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  wird die  $\sigma$ -Bindung zwischen den Liganden und der  $E_2$ -Einheit schwächer, während die Donierung von Elektronendichte der freien Elektronenpaare des Stickstoffs in die leeren Orbitale von  $E_2$  zunimmt.





**Abbildung 28.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Sn}_2$  und  $(\text{NMe}_2)_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in e.



**Abbildung 29.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Sn}_2$  und  $(\text{NMe}_2)_2$  in der Struktur **D2-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ . Die Deformationsdichten wurden mit einem *cut-off* Wert von 0.001 dargestellt.

### 3.7 Untersuchungen von Ar'GeGeAr'

Die Optimierung der Struktur von Ar'GeGeAr' zeigt die Strukturen **D1-planar**, **D1-senkrecht** und **D2-planar**, während experimentell Kristalle der Struktur **D1-planar** synthetisiert wurden (Tabelle 17).<sup>[150]</sup> Die berechneten Werte stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Der experimentelle Ge–Ge-Abstand beträgt 2.285 Å im Vergleich zu 2.277 Å. Durch die großen Liganden nimmt der Einfluss der Dispersionswechselwirkung zu und wird im Folgenden auch diskutiert.

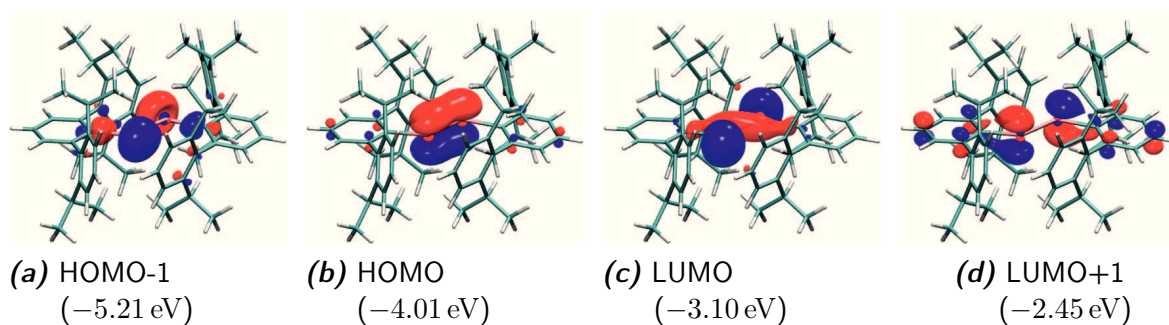
**Tabelle 17:** Ausgewählte Parameter von Ar'GeGeAr' in den Strukturen **D1-planar**, **D2-planar** und **D2-senkrecht** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP) sowie experimentelle Strukturparametern. Bindungslängen in Å, Winkel in °, Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in kcal/mol<sup>-1</sup> an.  $\Delta E_{disp}$  gibt die Differenz der Dispersionskorrektur an der Gesamtenergie an.

	D1-planar	D2-planar	D2-senkrecht	exp. <sup>[150]</sup>
d(Ge–Ge)	2.277	2.716	2.672	2.285
d(Ge–C)	1.993	2.055	2.031	1.996
a(Ge–Ge–C)	125.1	100.6	99.5	128.7
t(C–Ge–Ge–C)	176.3	158.4	148.7	179.6
BO	2.03	0.86	0.98	
HOMO-LUMO	0.965	1.012	0.751	
$\Delta E$	0.0	8.4	4.4	
$\Delta E_{disp}$	5.0	1.7	0.0	

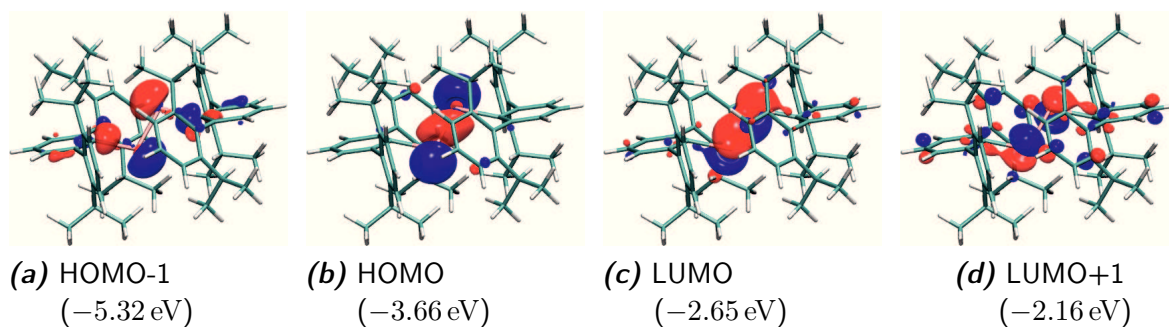
Der Energieunterschied zwischen den Strukturen beträgt 8.4 kcal/mol<sup>-1</sup> bzw. 4.4 kcal/mol<sup>-1</sup>. Dabei senkt die Dispersionskorrektur die Energie von **D1-planar** weniger stark als die Energie von **D2-senkrecht**. Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Liganden könnte es möglich sein, die Struktur **D2-senkrecht** weiter zu begünstigen. Erste Ideen in dieser Richtung wurden von Ziegler *et. al* geäußert, wobei diese nur die Strukturen **D1-planar** und **D2-planar** verglichen.<sup>[173]</sup>

Die Grenzorbitale von Ar'GeGeAr' zeigen als HOMO für die Strukturen **D2-planar** und **D2-senkrecht** eine  $\sigma$ -Bindung und für **D1-planar** eine  $\pi$ -Bindung (Abbildung 30, 31 und 32).

Die EDA-Ergebnisse zeigen, dass die Bindungsstärke der Ge–Ge-Bindung in der Struktur **D2-planar** 10.6 kcal/mol<sup>-1</sup> stärker als in Struktur **D1-planar** und 12.3 kcal/mol<sup>-1</sup> stärker als in Struktur **D2-senkrecht** ist (Tabelle 18). Die Präpara-



**Abbildung 30.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von Ar'GeGeAr' in der Struktur **D1-planar**.

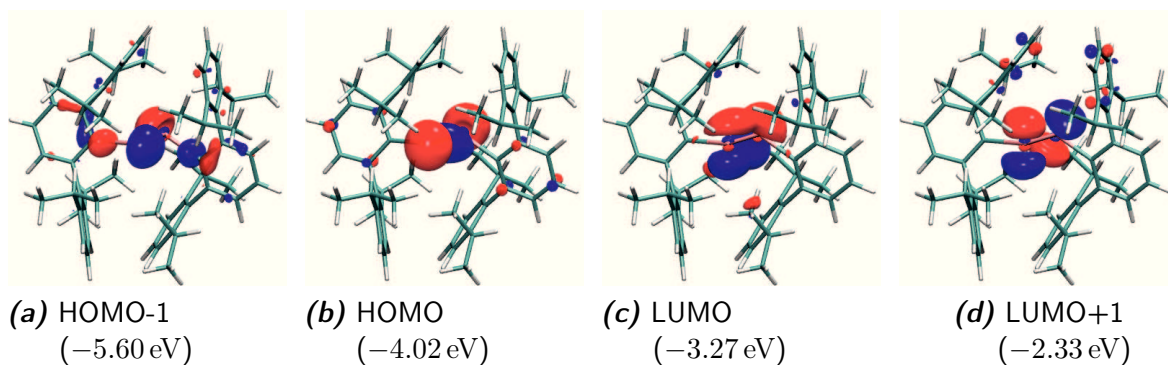


**Abbildung 31.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von Ar'GeGeAr' in der Struktur **D2-planar**.

tionsenergie liegt für **D1-planar** bei 8.6 kcal/mol<sup>-1</sup>, für **D2-planar** 26.7 kcal/mol<sup>-1</sup> und für **D2-senkrecht** 13.0 kcal/mol<sup>-1</sup>. Daraus ergibt sich eine Bindungsdissoziationsenergie für **D1-planar** von 62.0 kcal/mol<sup>-1</sup>, für **D2-planar** von 54.5 kcal/mol<sup>-1</sup> und für **D2-senkrecht** von 56.9 kcal/mol<sup>-1</sup>.

**Tabelle 18:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht**, **D2-planar** und **D2-senkrecht** von Ar'GeGeAr'. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>.

Ge–Ge-bond	<b>D1-planar</b>		<b>D2-planar</b>		<b>D2-senkrecht</b>	
$E_{Int}$	-70.6		-81.2		-69.9	
$E_{Disp}$	-44.2		-50.5		-48.0	
$E_{Pauli}$	183.5		191.6		163.2	
$E_{Elstat}$	-96.4	45.93%	-114.3	51.42%	-97.6	52.73%
$E_{Orb}$	-113.5	54.07%	-108.0	48.58%	-87.5	47.27%
$E_{\sigma,1}$			-70.6	65.4%	-62.0	70.8%
$E_{\pi,1}$	-33.4	29.4%				
$E_{D \rightarrow A,1}$	-31.0	27.3%				
$E_{D \rightarrow A,2}$	-35.0	30.8%				
$2E_{Prep,GeAr'}$	8.6		26.7		13.0	
BDE	62.0		54.5		56.9	



**Abbildung 32.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von Ar'GeGeAr' in der Struktur **D2-senkrecht**.

**Tabelle 19:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von Ar'GeGeAr'. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>.

Ge-L-bond	<b>D1-planar</b>		<b>D2-planar</b>		<b>D2-senkrecht</b>	
$E_{Int}$	-240.1		-214.0		-214.8	
$E_{Disp}$	-47.8		-48.6		-46.0	
$E_{Pauli}$	383.9		477.4		414.7	
$E_{Elstat}$	-250.3	39.12%	-298.2	46.39%	-276.1	47.32%
$E_{Orb}$	-325.9	60.88%	-344.6	53.61%	-307.4	52.68%
$E_{\sigma,1}$	-107.2	32.9%	-126.9	36.8%	-115.9	37.7%
$E_{\sigma,2}$	-170.9	52.4%	-142.1	41.2%	-134.8	43.9%
$E_{Ge \rightarrow L}$	-16.9	5.2%			-19.3	6.3%
$E_{Prep,Ge}$	67.8		43.9		44.5	
$E_{Prep,Ar'}$	10.8		6.6		7.9	
BDE	161.5		163.5		162.4	

Die Deformationsdichten der Ge–Ge-Bindungsbildung in der Struktur **D1-planar** zeigen die Verschiebung von Elektronendichte zur Bildung der  $\pi$ -Bindung sowie die Donierung von Elektronendichte vom HOMO eines GeAr' Fragments in das jeweilige LUMO des anderen Fragments (Abbildung 33).

An der Bindungsbildung zwischen den beiden GeAr'-Fragmenten in der Struktur **D2-planar** ist die Bildung der  $\sigma$ -Bindung der Hauptbeitrag zum Orbitalterm (Tabelle 19 und Abbildung 34).

Die EDA-NOCV Ergebnisse zeigen für die Bindung zwischen den Germaniumatomen in der Struktur **D2-senkrecht** die Beteiligung der beiden HOMO Orbitale der Fragmente. Bei beiden Deformationsdichten liegt der Energiebeitrag bei je -31.0 kcal/mol<sup>-1</sup> (Abbildung 35).

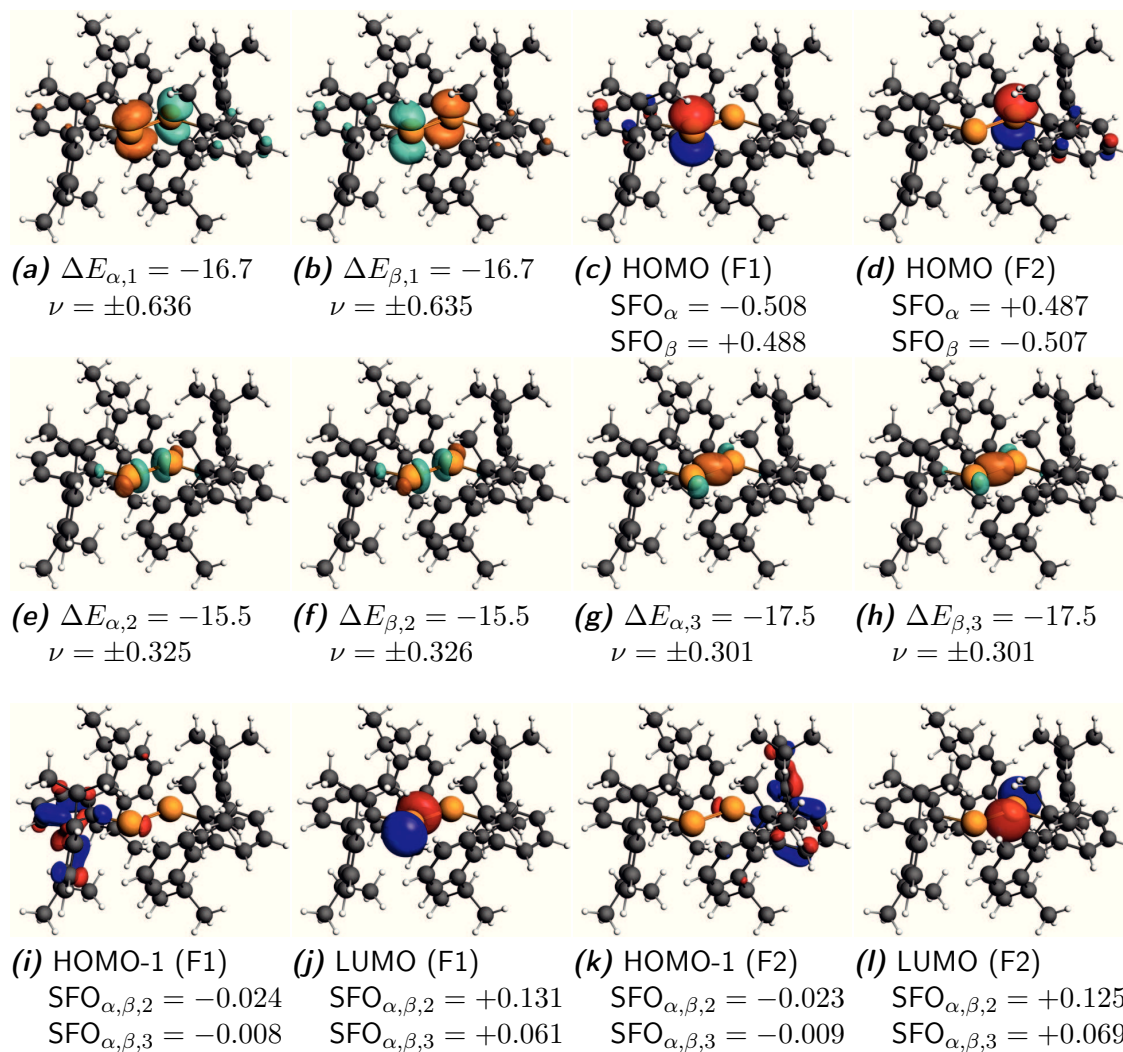
Bei der Bindungsbildung zwischen  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Ar}'_2$  in der Struktur **D1-planar** werden jeweils zwei Deformationspaare für beide  $\sigma$ -Bindungen erhalten. Der Energiebeitrag beträgt  $-278.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Die Donierung von Elektronendichte der  $\pi$ -Bindung von  $\text{Ge}_2$  in das LUMO von  $\text{Ar}'_2$  ist im dritten Paar der Deformationsdichte zu sehen. Der Energiebeitrag hierfür beträgt  $-16.9 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Abbildung 36).

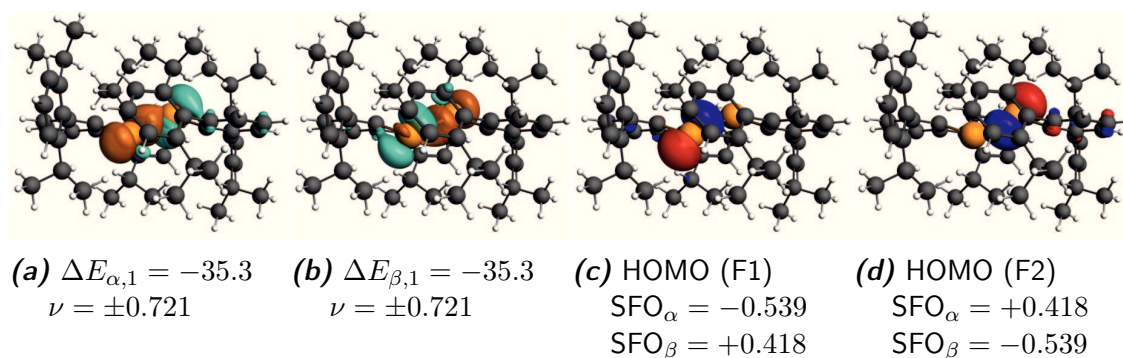
Die Deformationsdichten der Germanium- $\text{Ar}'_2$  Bindungsbildung der Struktur **D2-planar** zeigt neben der Ausbildung der beiden  $\sigma$ -Bindungen keine weiteren Beiträge zum Orbitalterm. Die Energiebeiträge betragen  $-269.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Abbildung 37).

Bei der Bindungsbildung zwischen  $\text{Ge}_2$  und den Liganden in der Strukturen **D2-senkrecht** zeigen die beiden wichtigsten Deformationsdichten die Ausbildung der  $\sigma$ -Bindungen. Der Energiebeitrag beträgt  $250.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Zusätzlich zur  $\sigma$ -Bindung wird eine weitere Wechselwirkung gefunden. Elektronendichte aus der Ge-Ge-Bindung kann in die leeren Orbitale der Phenylringe des Liganden doniert werden, was mit einem Energiebeitrag von  $-19.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  einhergeht (Abbildung 38).

Die relative Stellung der Arylliganden hat einen geringeren Einfluss auf die Stabilität der Strukturen als dies für Aminoliganden der Fall ist. Durch den geringen Energieunterschied sollte  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  eine gewisse Flexibilität aufweisen, welche ein Vorliegen beider Strukturen in Lösung ermöglicht. Im Gegensatz zu Aminoliganden wirken Arylliganden in Ditetrelinen als  $\pi$ -Akzeptoren.

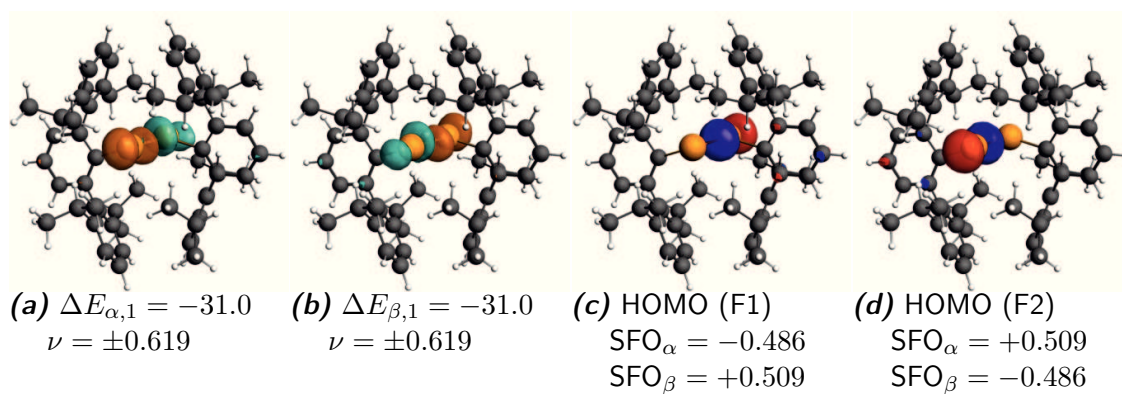


**Abbildung 33.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten GeAr' und GeAr' in der Struktur **D1-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in e.



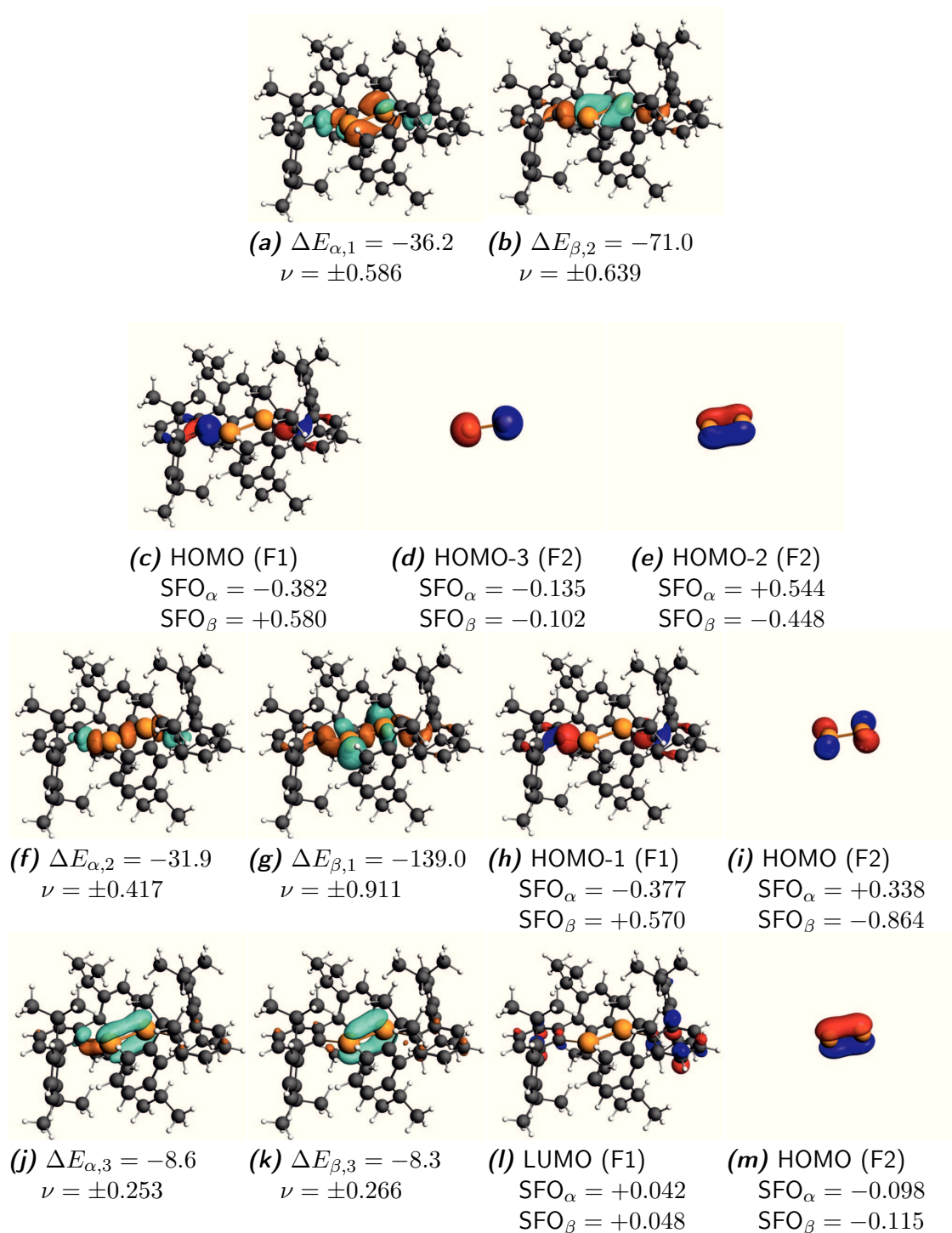
**Abbildung 34.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten GeAr' und GeAr' in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in e.



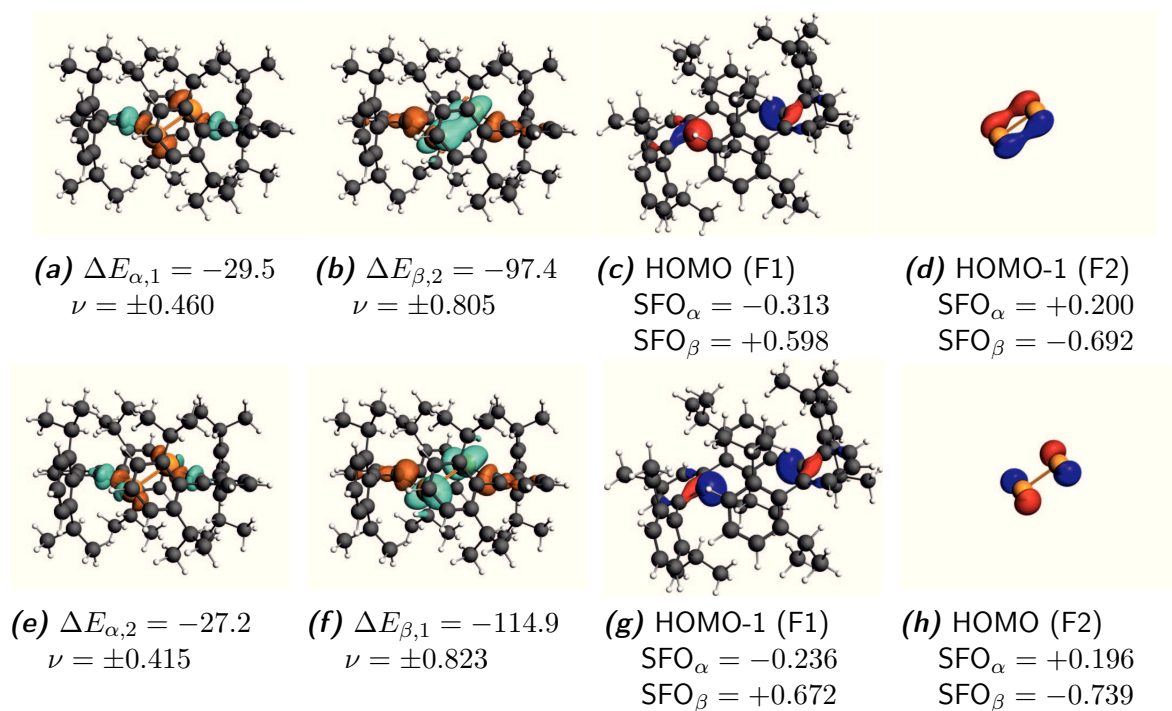


**Abbildung 35.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten GeAr' und GeAr' in der Struktur **D2-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

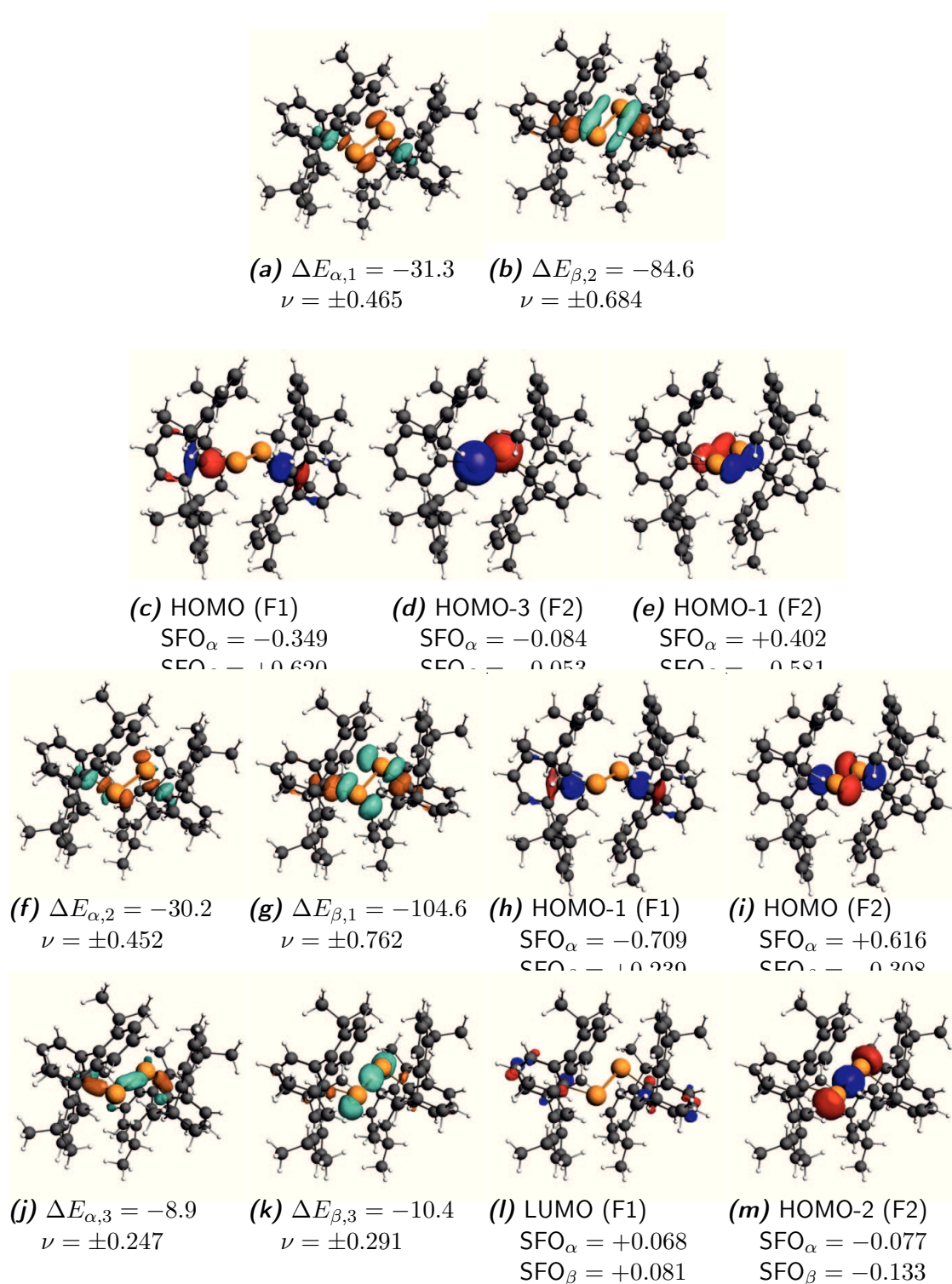




**Abbildung 36.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Ar}'_2$  in der Struktur **D1-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in e. Die Deformationsdichten D3 wurden mit einem *cut-off* Wert von 0.001 geplottet.



**Abbildung 37.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Ar}'_2$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 38.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Ar}'_2$  in der Struktur **D2-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ . Die Deformationsdichten D3 wurden mit einem *cut-off* Wert von 0.001 geplottet.

### 3.8 Untersuchungen von L\*GeGeL\*

Das von C. Jones synthetisierte L\*GeGeL\* hat mit 2.709 Å eine sehr lange Ge–Ge-Bindung. Die experimentell synthetisierte Struktur entspricht **D2-planar**. Die von den theoretischen Rechnungen gefundenen, stabilen Strukturen sind wieder **D1-senkrecht** und **D2-planar** (Tabelle 20). Dabei stimmt **D2-planar** sehr gut mit der experimentellen Struktur überein, liegt jedoch energetisch nur 0.8 kcal/mol<sup>-1</sup> niedriger als **D1-senkrecht**. Dies legt die Vermutung nahe, dass beide Strukturen, zumindest in Lösung, gemeinsam vorliegen können. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass die Barriere der Umwandlung nicht zu hoch liegt.

Die Bindungslänge liegt für **D1-senkrecht** bei 2.378 Å und für **D2-planar** bei 2.740 Å. Dies ist im Einklang mit einer Verringerung der Bindungsordnung von 1.75 auf 0.96.

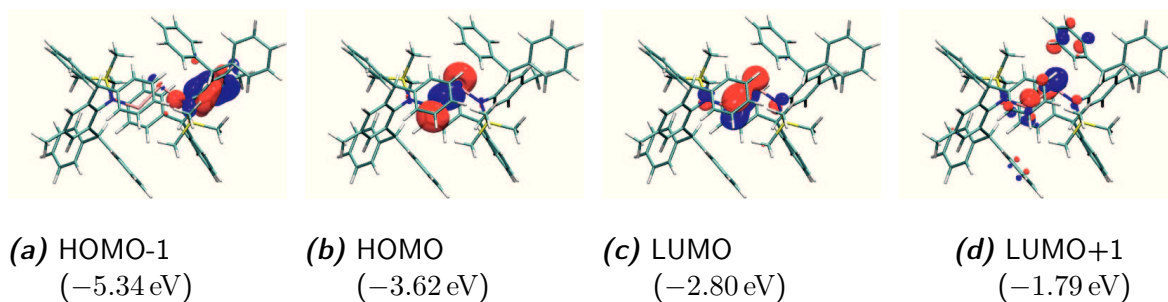
**Tabelle 20:** Ausgewählte Parameter von L\*GeGeL\* in den Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP) sowie den experimentellen Strukturparametern. Bindungslängen in Å, Winkel in °, Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in kcal/mol<sup>-1</sup> an.  $\Delta E_{disp}$  gibt die Differenz der Dispersionskorrektur an der Gesamtenergie an.

	<b>D1-senkrecht</b>	<b>D2-planar</b>	exp
d(Ge–Ge)	2.378	2.740	2.709
d(Ge–N)	1.889	1.901	1.872
a(Ge–Ge–N)	113.5	97.1	100.1
t(N–Ge–Ge–N)	176.8	155.9	180.0
BO	1.75	0.96	
HOMO-LUMO	0.78	0.83	
$\Delta E$	0.8	0.0	
$\Delta E_{disp}$	0.0	0.3	

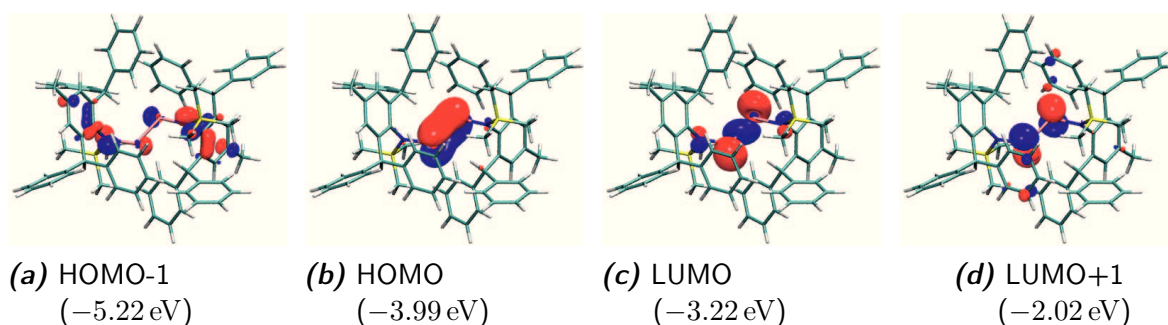
Die Dispersionskorrektur hat für den relativen Energieunterschied beider Intermediate nur einen Einfluss von 0.3 kcal/mol<sup>-1</sup>.

Die Grenzorbitale zeigen das besetzte  $\sigma$ -Orbital der Ge–Ge-Bindung für **D2-planar** und das besetzte  $\pi$ -Orbital der Ge–Ge-Bindung für **D1-senkrecht** (Abbildung 39 und 40).

Die EDA-NOCV Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkungsenergie bei der Fragmentierung in zwei Fragmente GeL\* für Struktur **D1-senkrecht** 3.6 kcal/mol<sup>-1</sup> höher



**Abbildung 39.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $L^*GeGeL^*$  in der Struktur D2-planar.



**Abbildung 40.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $L^*GeGeL^*$  in der Struktur D1.

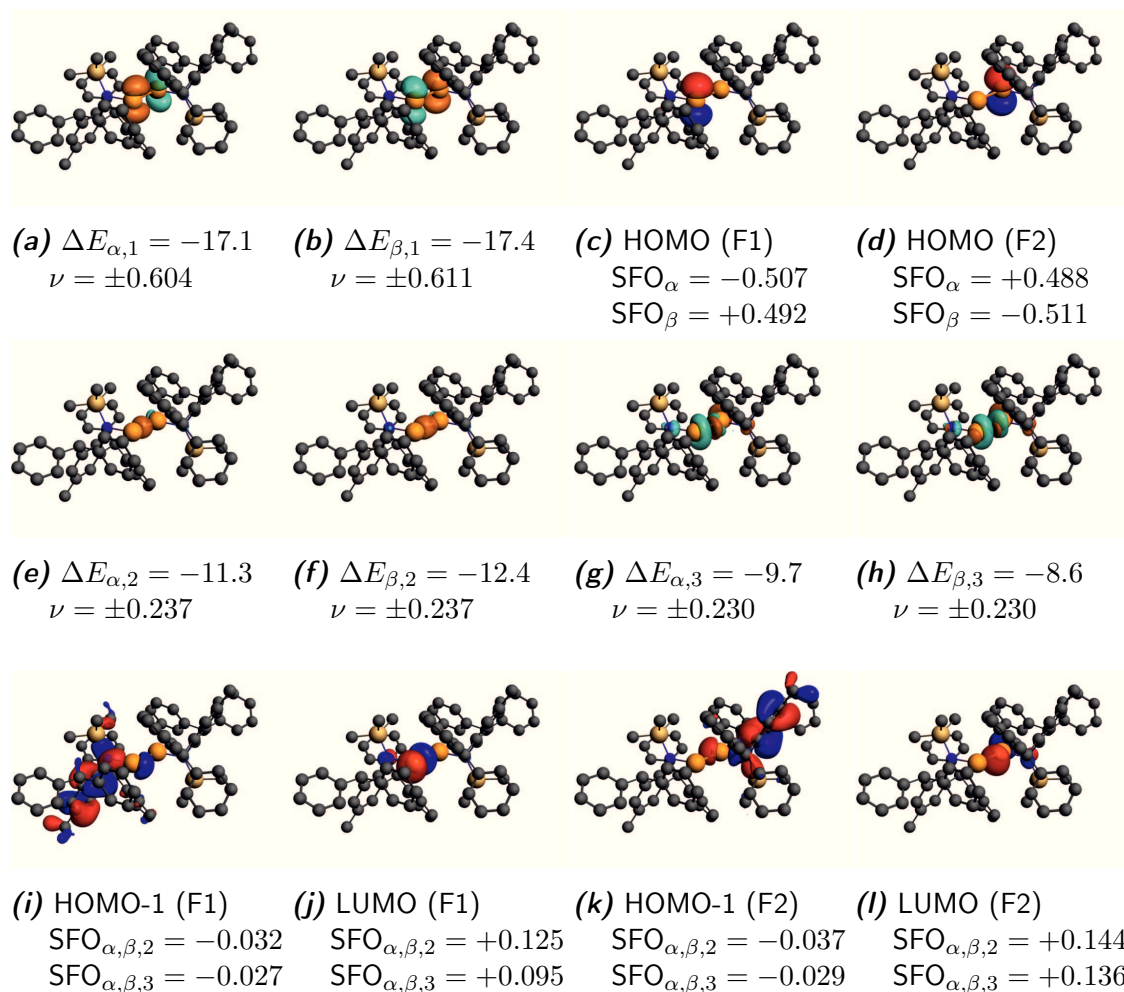
als für **D2-planar** ist (Tabelle 21). Für **D1-senkrecht** macht die  $\pi$ -Bindung 39.9% und die Donor-Akzeptor Bindungen 44.9% der Orbitalwechselwirkung aus. Die Präparationsenergie beträgt 92.4 kcal/mol<sup>-1</sup> für **D1-senkrecht** und 80.9 kcal/mol<sup>-1</sup> für **D2-planar**.

**Tabelle 21:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $L^*GeGeL^*$ . Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>.

Ge–Ge-bond	D1-senkrecht		D2-planar	
$E_{Int}$	-56.3		-59.9	
$E_{Disp}$	-38.5		-36.0	
$E_{Pauli}$	142.4		143.3	
$E_{Elstat}$	-73.8	46.07%	-93.2	55.74%
$E_{Orb}$	-86.4	53.93%	-74.0	44.26%
$E_{\sigma,1}$			-58.2	78.6%
$E_{\pi,1}$	-34.5	39.9%		
$E_{D \rightarrow A,1}$	-23.7	27.4%		
$E_{D \rightarrow A,2}$	-18.3	21.2%		
$E_{Prep,Ge}$	1.2		7.5	
BDE	55.1		52.4	

Die Deformationsdichten der Fragmentierung in zwei Fragmente  $\text{GeL}^*$  zeigen die Formierung einer  $\pi$  electron-sharing Bindung für **D1-senkrecht** und die Bildung einer  $\sigma$  electron-sharing Bindung für Struktur **D2-planar** (Abbildungen 41 und 42).

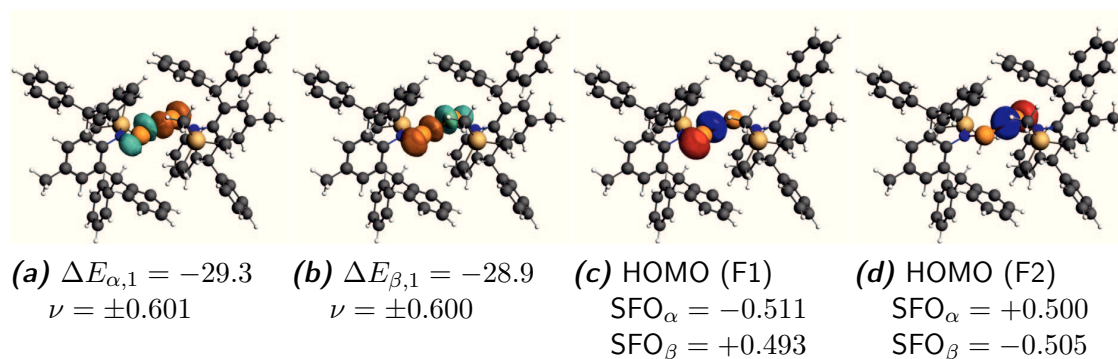
Die beiden Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen tragen mit  $-42.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$  zur Orbitalwechselwirkung bei. Dies entspricht etwa dem Wert von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  ( $-39.0 \text{ kcal}$ ).



**Abbildung 41.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{GeL}^*$  und  $\text{GeL}^*$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in  $\text{kcal/mol}$ . Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ . Beide HOMO-1 Orbitale wurden mit einem cut-off Wert von 0.03, und Deformationsdichte D3 mit einem cut-off Wert von 0.001 geplottet.

Die EDA-NOCV Ergebnisse der Fragmentierung in  $\text{Ge}_2$  und  $\text{L}^*_2$  zeigen für beide Strukturen ähnliche Ergebnisse (Tabelle 22). Die Wechselwirkungsenergie ist für die Struktur **D1-senkrecht**  $4.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  höher als für **D2-planar**. Die Präparati-





**Abbildung 42.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $GeL^*$  und  $GeL^*$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

**Tabelle 22:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $L^*GeGeL^*$ . Energien in kcal/mol $^{-1}$ .

Ge-L-bond	<b>D1-senkrecht</b>		<b>D2-planar</b>	
$E_{Int}$	–226.2		–230.8	
$E_{Disp}$	–43.9		–44.5	
$E_{Pauli}$	611.0		552.2	
$E_{Elstat}$	–357.6	45.08%	–326.1	44.16%
$E_{Orb}$	–435.7	54.92%	–412.4	55.84%
$E_{\sigma,1}$	–153.2	35.2%	–153.0	37.1%
$E_{\sigma,2}$	–154.9	35.6%	–180.5	43.8%
$E_{D \rightarrow A,1}$	–45.6	10.5%	–23.1	5.6%
$E_{D \rightarrow A,2}$			–14.8	3.6%
$E_{Prep,Ge}$	66.4		43.7	
$E_{Prep,L}$	27.8		77.3	
BDE	132.0		109.9	

onsenergie liegt für  $Ge_2$  bei 66.4 bzw. 43.7 kcal/mol $^{-1}$ . Für  $L_2$  betragen diese Werte 27.8 kcal/mol $^{-1}$  und 77.3 kcal/mol $^{-1}$ .

Im Vergleich mit  $Me_2NGeGeNMe_2$  nimmt die Stärke der  $\sigma$ -Bindung bei **D1-senkrecht** ab, die Orbitalwechselwirkung jedoch zu. Die Präparationsenergie ist bei  $L^*GeGeL^*$  höher, was durch die sterisch anspruchsvolleren Liganden einfach erklärt werden kann.

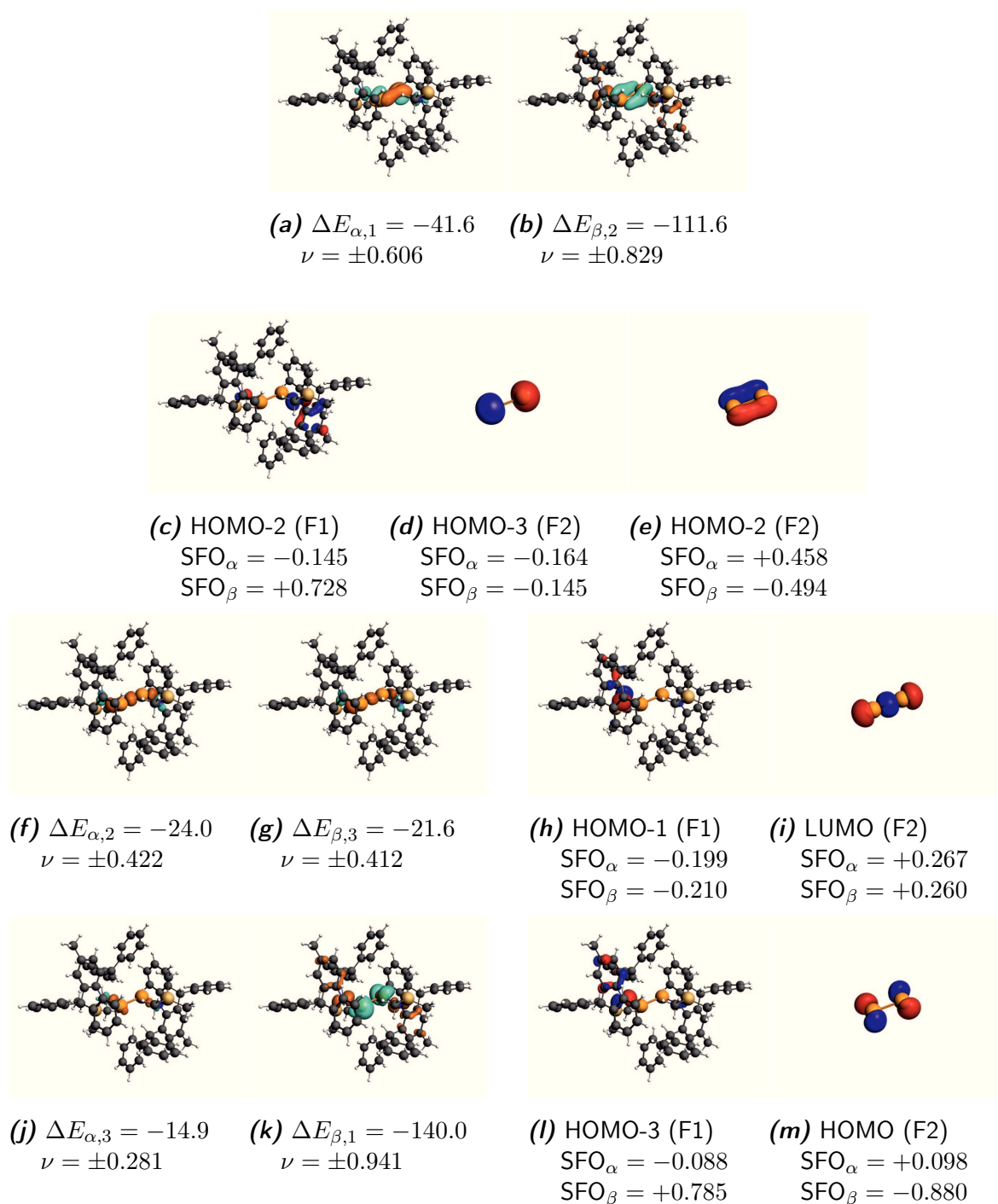
Die EDA-NOCV Deformationsdichten bei der Bindungsbildung aus den Fragmenten  $Ge_2$  und  $L^*_2$  zeigen für die Struktur **D1-senkrecht** die Bildung von zwei  $\sigma$ -Bindungen sowie die Donierung von Elektronendichte der freien Orbitale des Stickstoffs in das leere LUMO von  $Ge_2$  (Abbildung 43).

Dabei werden für die  $\sigma$ -Bindungen 2.66 Elektronen verschoben, was einen Energiebeitrag von  $-309.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  ausmacht. Bei der Donierung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs am Liganden in das leere  $\sigma$ -Orbital der Ge–Ge Bindung werden 0.83 Elektronen verschoben. Der Energiebeitrag beträgt  $45.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Die Donor-Akzeptor Wechselwirkung in der Struktur **D1-senkrecht** ist in  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$   $-8.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$  stärker als in  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ .

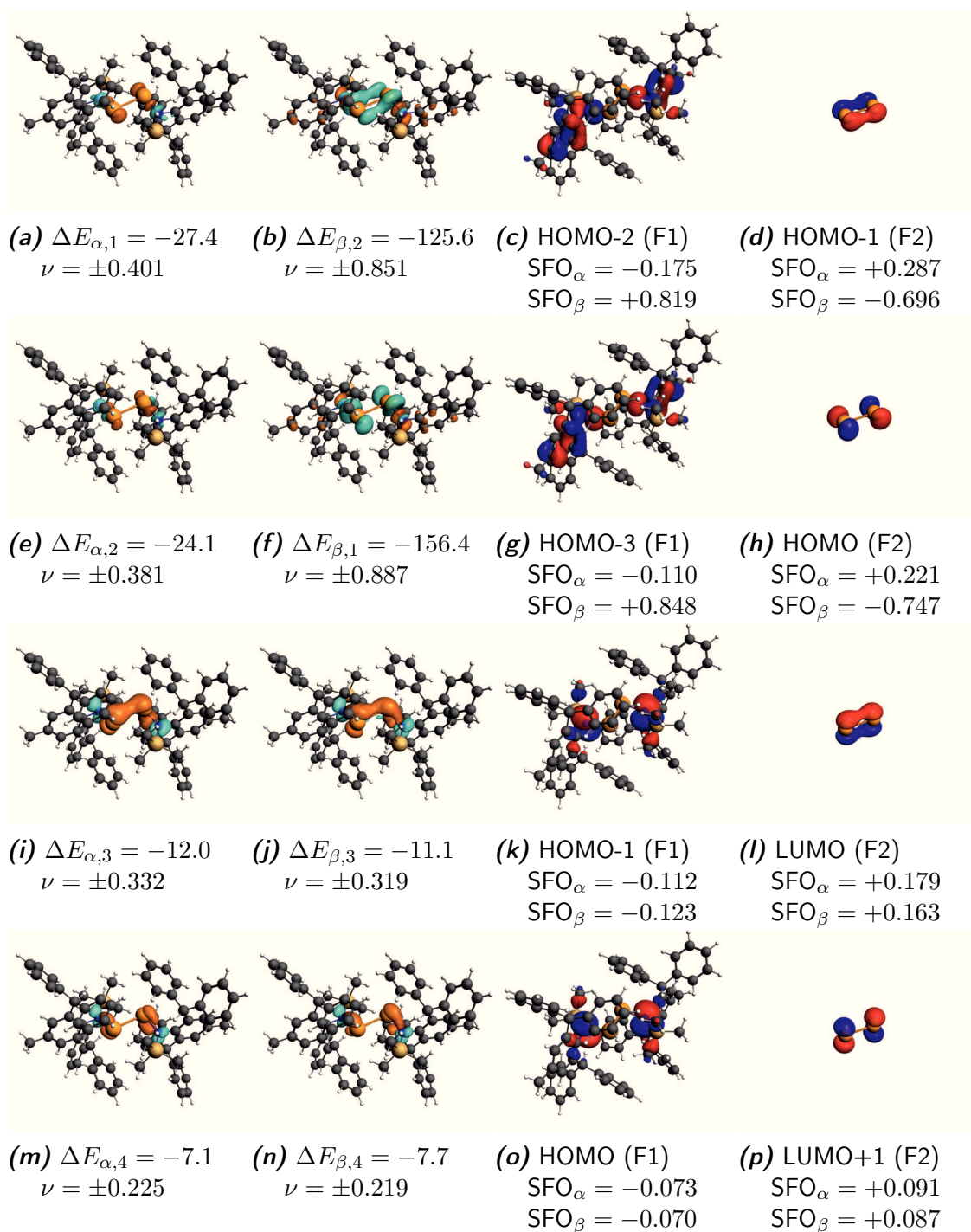
Für die Struktur **D2-planar** zeigen die Deformationsdichten die Bildung von zwei  $\sigma$ -Bindungen sowie zwei Donierungen von Elektronendichte der freien Orbitale des Stickstoffs in die leeren  $\pi$ -Orbitale von  $\text{Ge}_2$ . (Abbildung 44). Dies liefert einen Energiebeitrag von  $-333.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Die Donierung von Elektronendichte in die leeren  $\pi$ -Orbitale der  $\text{Ge}_2$ -Einheit liefert  $-37.9 \text{ kcal/mol}^{-1}$  an Energie.

Somit lässt sich zusammenfassen, dass bei  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$  die Ge–Ge  $\pi$ -Bindung im Vergleich zu  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  stärker wird. Die Stärke der  $\sigma$ -Bindung bleibt etwa gleich, wo hingegen die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Ge–Ge-Bindung zunimmt. Dies erklärt den geringen Energieunterschied zwischen **D1-senkrecht** und **D2-planar** in  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$ .





**Abbildung 43.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $Ge_2$  und  $L^*_2$  in der Struktur **D1-senkrech**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in e.



**Abbildung 44.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{L}^*_2$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkis Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ . Die Deformationsdichten  $D_{\beta,3}$  sowie  $D_{\alpha,3}$  wurden mit einem cut-off Wert von 0.0003 dargestellt.

### 3.9 Untersuchungen von $L^\dagger\text{GeGe}L^\dagger$

Das System  $L^\dagger\text{GeGe}L^\dagger$  stellt das zweite System dar, welches von C. Jones synthetisiert wurde. Im Vergleich zu  $L^*$  ist der Ligand durch die Verwendung von  $i\text{Pr}$ -Gruppen sterisch anspruchsvoller.

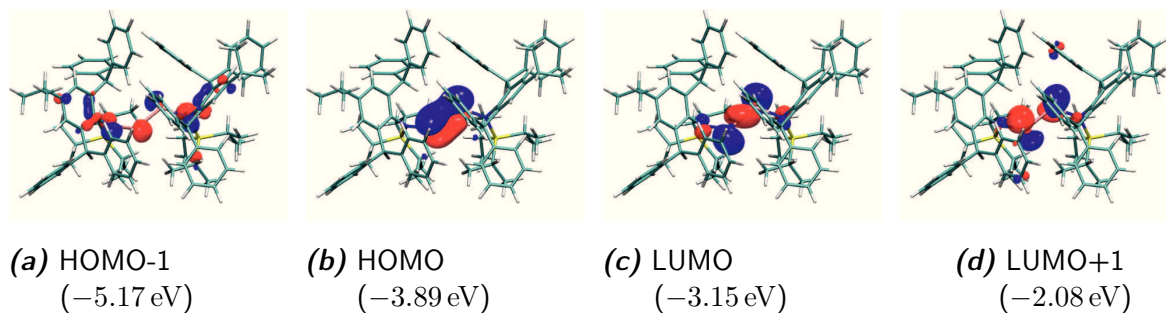
Es werden durch theoretische Rechnungen wieder die Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** als Minima gefunden (Tabelle 23). Im Gegensatz zu  $L^*\text{GeGe}L^*$ , bei welchem die Struktur **D2-planar** vorliegt, ist die experimentelle Struktur **D1-senkrecht**. Die berechneten Daten stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Interessant ist, dass ohne Dispersionskorrektur die Struktur **D1-senkrecht**  $12.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  über der Struktur **D2-planar** liegt. Es ist möglich, dass beide Strukturen in Lösung parallel vorliegen. Durch Festkörpereffekte wird dann Struktur **D1-senkrecht** bevorzugt.

**Tabelle 23:** Ausgewählte Parameter von  $L^\dagger\text{GeGe}L^\dagger$  in den Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP) sowie den experimentellen Strukturparametern. Bindungslängen in Å, Winkel in  $^\circ$ , Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in  $\text{kcal/mol}^{-1}$  an.  $\Delta E_{disp}$  gibt die Differenz der Dispersionskorrektur an der Gesamtenergie an.

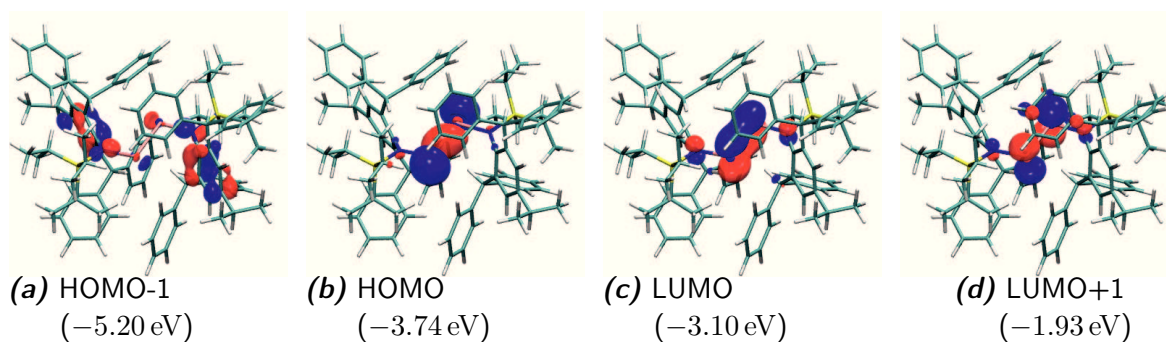
	<b>D1-senkrecht</b>	<b>D2-planar</b>	exp
d(Ge–Ge)	2.364	2.714	2.357
d(Ge–N)	1.887	1.910	1.863
a(Ge–Ge–N)	115.0	100.7	121.0
t(N–Ge–Ge–N)	154.0	173.1	161.7
BO	1.80	1.00	
HOMO-LUMO	0.740	0.638	
$\Delta E$	0.0	0.2	
$\Delta E_{disp}$	12.5	0.0	

Die Grenzorbitale zeigen die bekannte Abfolge von HOMO und LUMO. (Abbildungen 45–46).

Die Ergebnisse der EDA-NOCV zeigen, dass bezüglich der Wechselwirkungsenergie bei der Fragmentierung in zwei  $L^*\text{GeGe}L^*$  Fragmente die Struktur **D2-planar** eine um  $-19.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$  stärkere Wechselwirkung besitzt (Tabelle 24). Den wichtigsten Einfluss auf die Wechselwirkungsenergie hat die Dispersionskorrektur, welche bei **D1-senkrecht**  $-48.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und bei **D2-planar**  $-60.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  ausmacht.



**Abbildung 45.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$  in der Struktur **D1-senkrecht**.



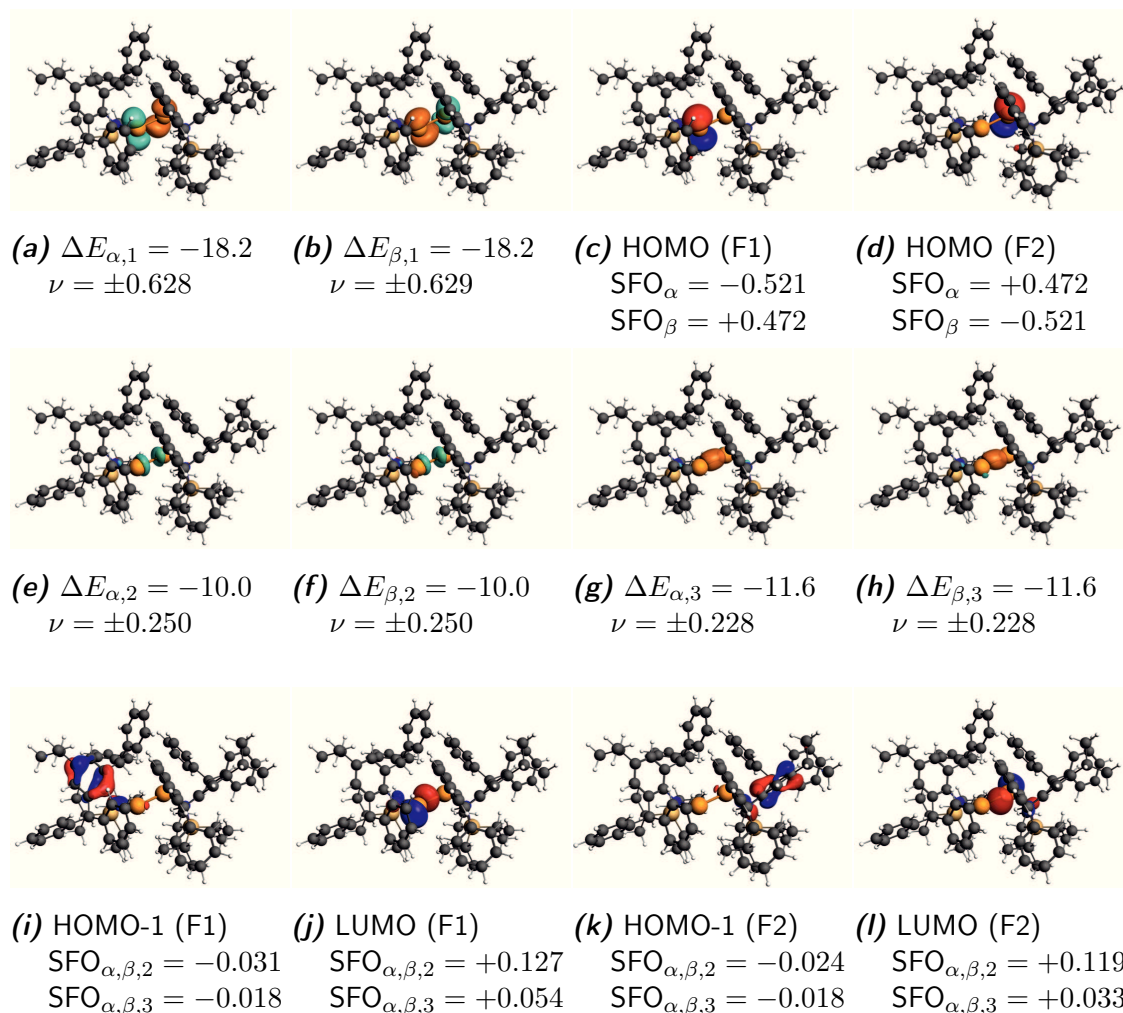
**Abbildung 46.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$  in der Struktur **D2-planar**.

**Tabelle 24:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$ . Energien in kcal/mol<sup>−1</sup>.

Ge–Ge-bond	<b>D1-senkrecht</b>		<b>D2-planar</b>	
$E_{Int}$	−61.7		−81.1	
$E_{Disp}$	−48.1		−60.2	
$E_{Pauli}$	163.3		169.5	
$E_{Elstat}$	−83.8	47.37%	−104.9	55.09%
$E_{Orb}$	−93.1	52.63%	−85.5	44.91%
$E_{\sigma,1}$			−60.4	70.6%
$E_{\pi,1}$	−23.2	24.9%		
$E_{D \rightarrow A,1}$	−36.4	39.1%		
$E_{D \rightarrow A,2}$	−20.0	21.5%		
$E_{Prep,2Ge}$	1.7		21.9	
BDE	60.0		59.2	

Durch die größere Nähe der Liganden wird jedoch auch die Präparationsenergie für **D2-planar** höher. Die BDE beträgt für **D1-senkrecht** 60.0 kcal/mol<sup>−1</sup> und für **D2-planar** 59.2 kcal/mol<sup>−1</sup>.

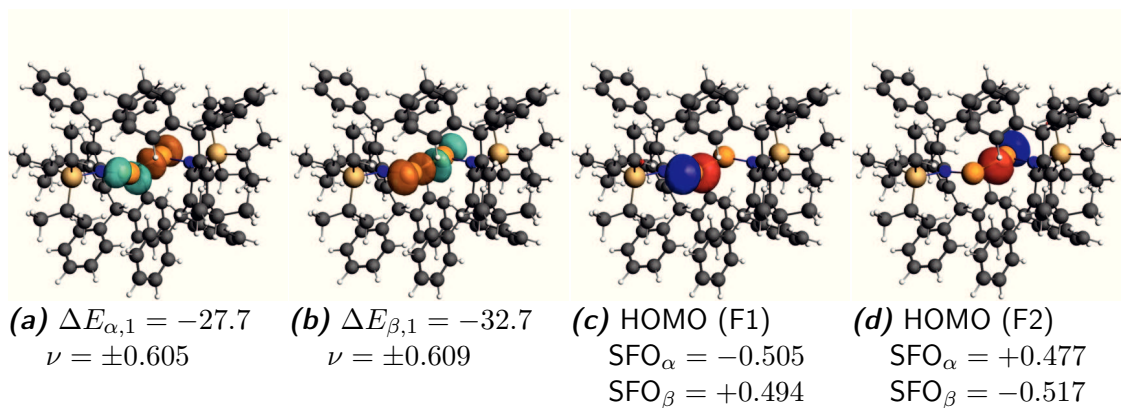
Insgesamt ist die Wechselwirkungsenergie bei  $L^\dagger\text{GeGe}L^\dagger$  stärker als bei  $L^*\text{GeGe}L^*$ . Während die Summe von Orbitalterm, Elektrostatikterm und Pauliterm bei  $L^*\text{GeGe}L^*$  eine stärkere Wechselwirkungsenergie liefert, wird durch die Dispersionskorrektur die Wechselwirkungsenergie bei  $L^\dagger\text{GeGe}L^\dagger$  stärker als bei  $L^*\text{GeGe}L^*$ .



**Abbildung 47.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}L^\dagger$  und  $\text{Ge}L^\dagger$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ , Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

Die Deformationsdichten bei der Fragmentierung in zwei Fragmente  $\text{Ge}L^\dagger$  zeigen für die Struktur **D1-senkrecht** die Bildung der  $\pi$ -Bindung. Weitere Deformationsdichten beschreiben die Donierung von Elektronendichte in die leeren Orbitale des jeweils anderen Fragments, was zu einem Energiebeitrag von  $-43.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  führt (Abbildung 47).

Die Deformationsdichten der Struktur **D2-planar** zeigen die Bildung der  $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden Germaniumatomen. Der Energiegewinn liegt bei  $-60.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$



**Abbildung 48.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{GeL}^{\dagger}$  und  $\text{GeL}^{\dagger}$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ , Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

(Abbildung 48). Bei der Fragmentierung von  $\text{L}^{\dagger}\text{GeGeL}^{\dagger}$  in  $\text{Ge}_2$  und  $(\text{L}^{\dagger})_2$  gab es auf-

**Tabelle 25:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $\text{L}^{\dagger}\text{GeGeL}^{\dagger}$ . Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ .

Ge-L-bond	<b>D1-senkrecht</b>	
$E_{Int}$	–232.7	
$E_{Disp}$	–47.6	
$E_{Pauli}$	522.0	
$E_{Elstat}$	–300.5	42.50%
$E_{Orb}$	–406.6	57.50%
$E_{\sigma,1}$	–133.5	32.8%
$E_{\sigma,2}$	–158.6	39.0%
$E_{D \rightarrow A,1}$	–48.5	11.9%
$E_{D \rightarrow A,2}$		
$E_{Prep,Ge}$	66.6	
$E_{Prep,L}$	29.4	
BDE	136.7	

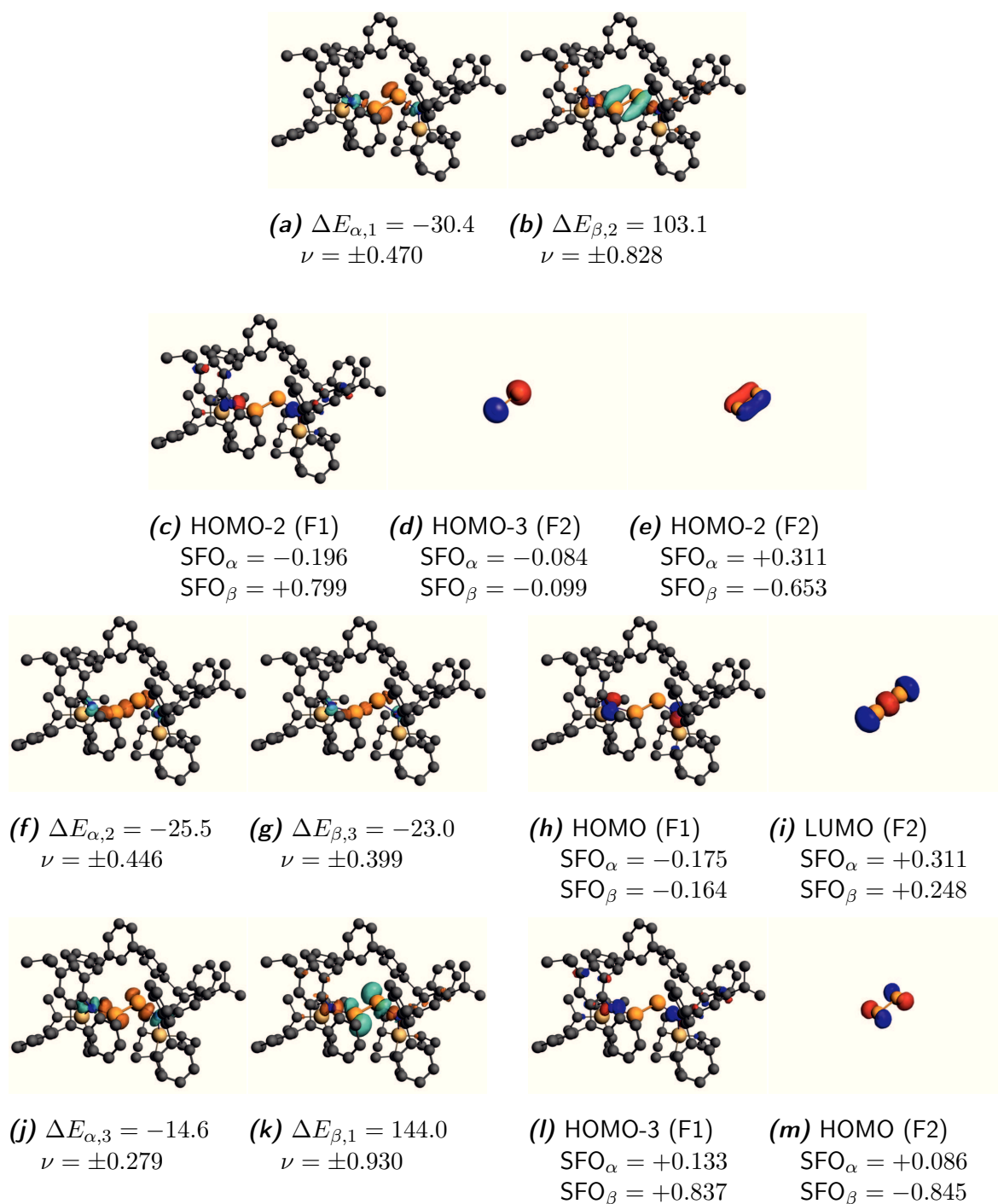
grund der nicht ausnutzbaren Symmetrie Probleme bei der Berechnung der Wechselwirkung in der Struktur **D2-planar**. Durch die automatische Drehung von  $\text{Ge}_2$  während der EDA gab es einen großen Anteil an Deformationsdichte, die von den besetzten  $\pi$ -Orbitalen, die in x-Richtung ausgerichtet sind, in die unbesetzten  $\pi$ -Orbitale, die in y-Richtung ausgerichtet sind. Deshalb werden diese Daten hier nicht vorgestellt.

Die Wechselwirkungsenergie von **D1-senkrecht** ist in  $\text{L}^{\dagger}\text{GeGeL}^{\dagger}$  etwas größer als bei  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$ . Beide  $\sigma$ -Bindungen zusammen sind für 71.8% der Orbitalwechselwirkung verantwortlich (Tabelle 25).

Die Energie der NOCV-Deformationsdichten der  $\sigma$ -Bindung beträgt  $292.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und die der Donierung von Elektronendichte in das leere  $\sigma$ -Orbital der Ge–Ge-Bindung  $48.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Die EDA-NOCV Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkungen in  $L^{\dagger}\text{GeGe}L^{\dagger}$  zwischen den Fragmenten sehr ähnlich wie bei  $L^*\text{GeGe}L^*$  ist. Der Hauptunterschied ist jedoch die unterschiedliche Stärke der Dispersionskorrektur. Durch diese wird die Struktur **D2-planar** stabilisiert.





**Abbildung 49.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{L}^{\dagger}_2$  in der Struktur **D1** mit senkrecht stehenden  $\text{L}^{\dagger}$ -Gruppen. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkis Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ , Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ . Die Deformationsdichte wird aus den mit je einem alpha Elektron besetzten Molekülorbitalen von  $\text{Ge}_2$  mit den aus je einem beta Elektron des ( $\text{L}^{\dagger}_2$ )-Fragments gebildet.

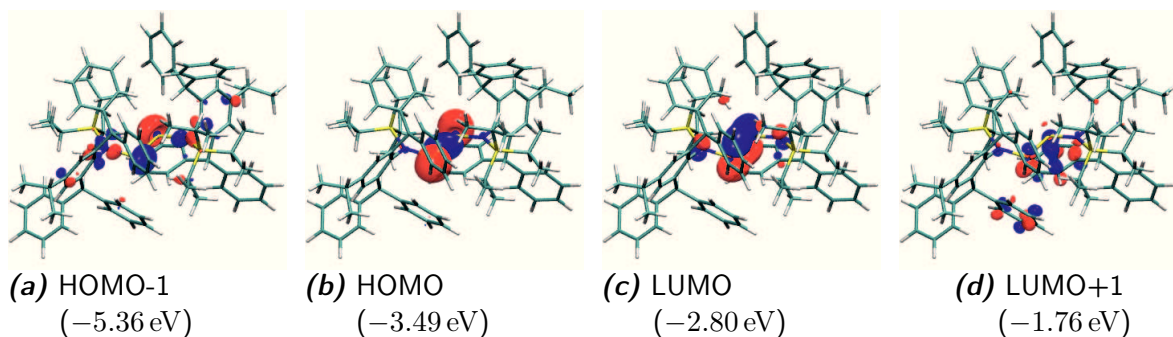


### 3.10 Untersuchungen von $L^{\dagger}SiSiL^{\dagger}$

Die Berechnung des Moleküls  $L^{\dagger}SiSiL^{\dagger}$  liefert die Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar**. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Strukturen beträgt  $7.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Wie bei  $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$  wird die Struktur **D2-planar** von der Dispersionskorrektur bevorzugt. (Tabelle 26).

**Tabelle 26:** Ausgewählte Parameter von  $L^{\dagger}SiSiL^{\dagger}$  in den Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP). Bindungslängen in Å, Winkel in °, Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in  $\text{kcal/mol}^{-1}$  an.  $\Delta E_{disp}$  gibt die Differenz der Dispersionskorrektur an der Gesamtenergie an.

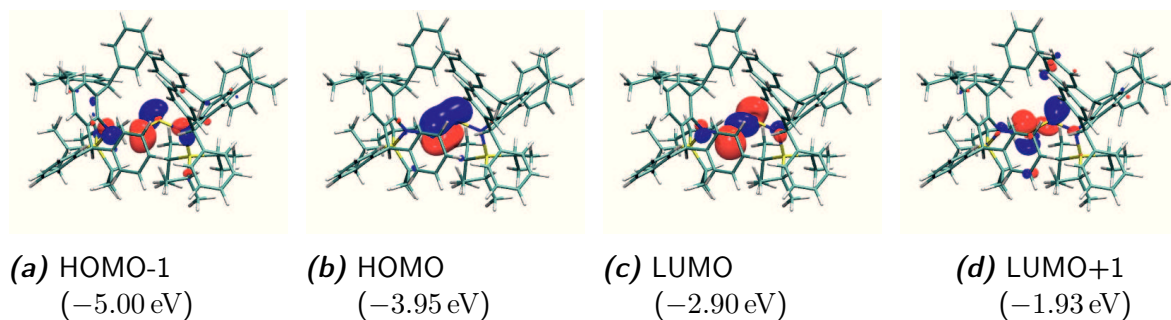
	D1-senkrecht	D2-planar
d(Si-Si)	2.226	2.577
d(Si-N)	1.753	1.783
a(Si-Si-N)	118.9	105.9
t(N-Si-Si-N)	24.9	19.7
BO	1.85	0.96
HOMO-LUMO	1.05	0.69
$\Delta E$	0.0	7.8
$\Delta E_{disp}$	2.8	0.0



**Abbildung 50.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  in der Struktur **D2-planar**.

Die Grenzorbitale von  $L^{\dagger}SiSiL^{\dagger}$  zeigen die höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale (Abbildung 50 und 51).

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden  $SiL^{\dagger}$ -Fragmenten beträgt in der Struktur **D2-planar**  $-69.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und in der Struktur **D1-senkrecht**  $-70.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Tabelle 27). Insgesamt macht die Dispersionskorrektur etwa 70% der Wechselwirkungsenergie aus. Insgesamt beträgt die Bindungsdissoziationsenergie  $55.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  für **D1-senkrecht** und  $62.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  für **D2-planar**.



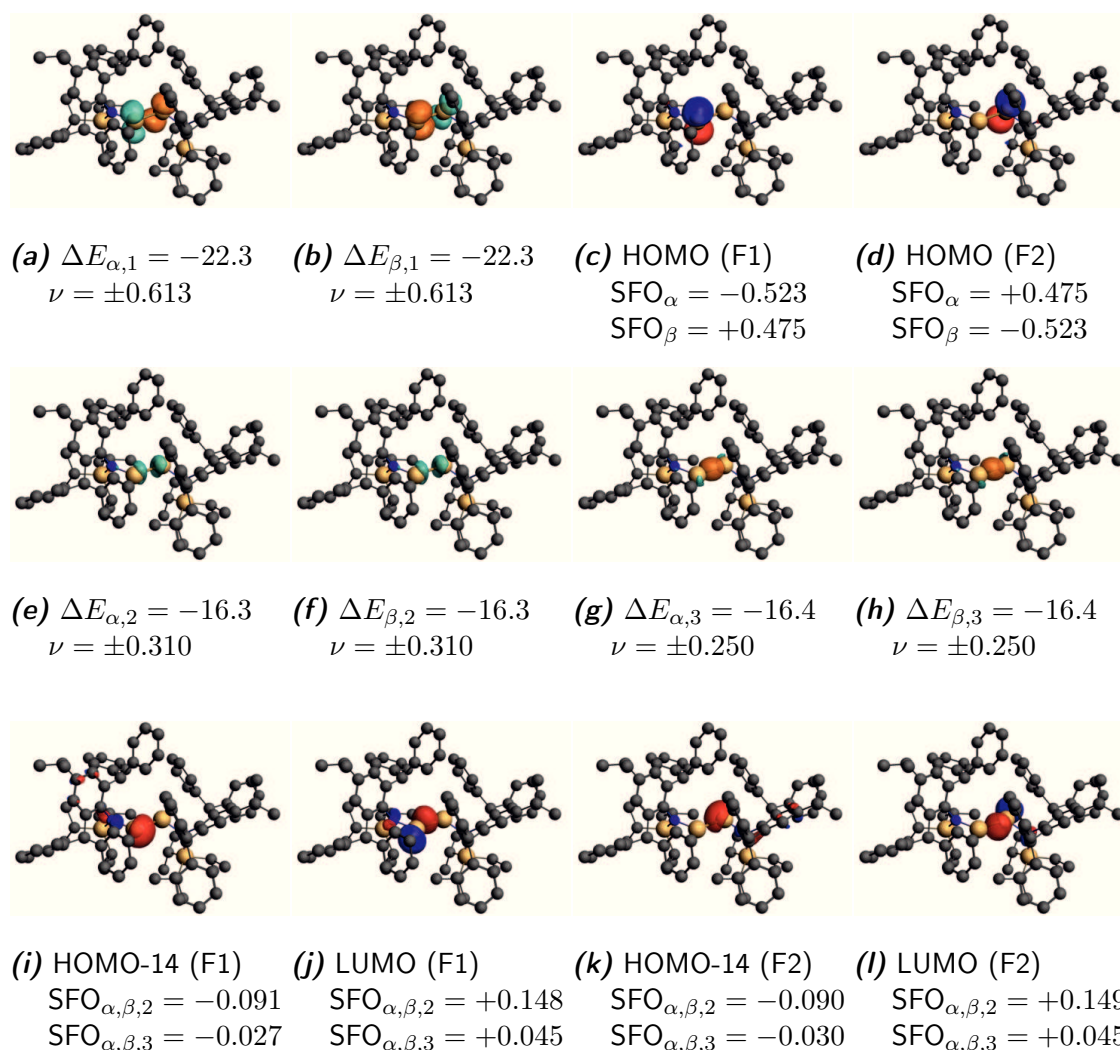
**Abbildung 51.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  in der Struktur **D1-senkrecht**.

**Tabelle 27:** EDA-NOCV Ergebnisse der Si–Si-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $L^{\dagger}SiSiL^{\dagger}$ . Energien in kcal/mol<sup>−1</sup>.

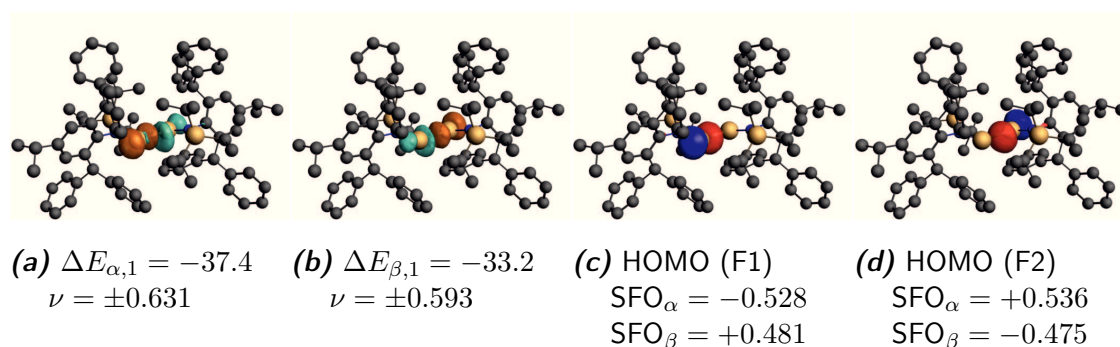
Si–Si-bond	<b>D1-senkrecht</b>		<b>D2-planar</b>	
$E_{Int}$	−69.2		−70.6	
$E_{Disp}$	−49.9		−50.1	
$E_{Pauli}$	192.5		206.5	
$E_{Elstat}$	−111.0	52.41%	−102.2	45.02%
$E_{Orb}$	−100.8	47.59%	−124.8	54.98%
$E_{\sigma,1}$			−70.6	56.6%
$E_{\pi,1}$	−44.6	44.2%		
$E_{D \rightarrow A,1}$	−32.6	32.3%		
$E_{D \rightarrow A,2}$	−32.8	32.5%		
$E_{2*Prep}$	13.6		7.9	
BDE	55.6		62.7	

Die Deformationsdichten der Ge–Ge Bindungsbildung in der Struktur **D1-senkrecht** zeigen die Ausbildung der  $\pi$ -Bindung aus jeweils einem p-Orbital des Germaniums. Die Donierung von Elektronendichte aus dem niedrig liegenden HOMO-14 der Fragmente in das LUMO des jeweils anderen Fragment liefert einen Energiebeitrag von 65.4 kcal/mol<sup>−1</sup> (Abbildung 52).

Die Ergebnisse der EDA-NOCV von Struktur **D2-planar** zeigen die Bindungsbildung der  $\sigma$ -Bindung. Dies liefert einen Energiebeitrag von 70.6 kcal/mol<sup>−1</sup> (Abbildung 53).



**Abbildung 52.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der  $L^{\dagger}\text{Si-SiL}^{\dagger}$ -Bindungsbildung von  $L^{\dagger}\text{SiSiL}^{\dagger}$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



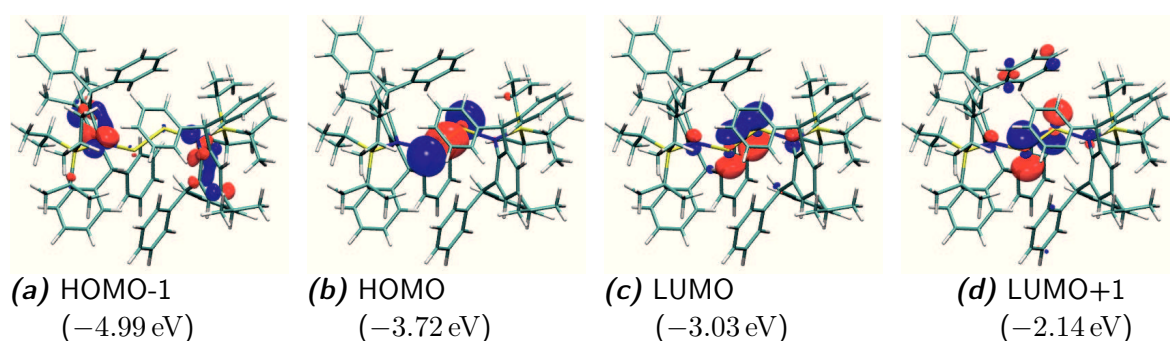
**Abbildung 53.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der  $L^{\dagger}\text{Si-SiL}^{\dagger}$ -Bindungsbildung von  $L^{\dagger}\text{SiSiL}^{\dagger}$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

### 3.11 Untersuchungen von $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$

Die Optimierung der Struktur von  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  liefert die zwei Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar**. **D2-planar** liegt energetisch  $15.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  niedriger als **D1-senkrecht**. Dies stimmt auch gut mit den experimentellen Werten überein. Der Unterschied der Sn–Sn-Bindungslänge beträgt nur  $0.03 \text{ \AA}$ . Die Bindungsordnung liegt mit 1.34 für **D1-senkrecht** deutlich unter den Werten der Germaniumverbindungen. (Tabelle 28).

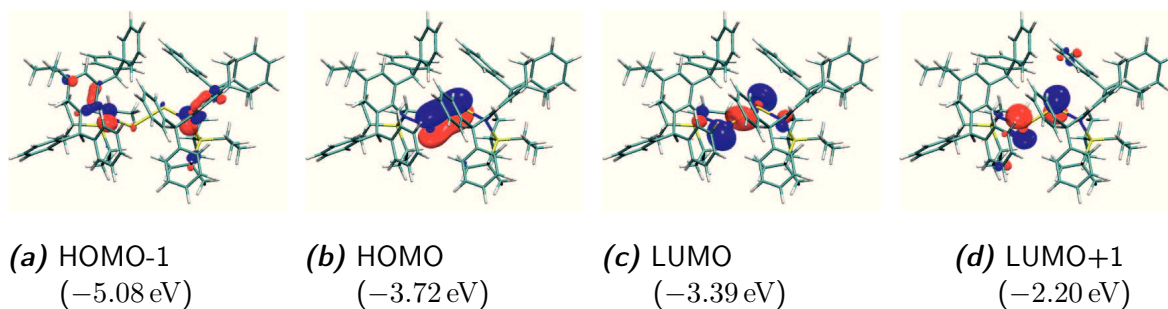
**Tabelle 28:** Ausgewählte Parameter von  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  in den Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP) sowie den experimentellen Strukturparametern. Bindungslängen in  $\text{\AA}$ , Winkel in  $^{\circ}$ , Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in  $\text{kcal/mol}^{-1}$  an.  $\Delta E_{disp}$  gibt die Differenz der Dispersionskorrektur an der Gesamtenergie an.

	D1-senkrecht	D2-planar	exp
d(Sn–Sn)	2.761	3.111	3.143
d(Sn–N)	2.121	2.150	2.123
a(Sn–Sn–N)	110.8	95.5	104.0
t(N–Sn–Sn–N)	10.8	6.8	31.4
BO	1.34	0.94	
HOMO-LUMO	0.33	0.69	
$\Delta E$	10.0	0.0	
$\Delta E_{disp}$	15.7	0.0	



**Abbildung 54.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  in der Struktur **D2-planar**.

Das Orbitalschema zeigt das von MeGeGeMe bekannte Bild mit einer besetzten Sn–Sn- $\sigma$ -Bindung für **D2-planar** und einer besetzten Sn–Sn- $\pi$ -Bindung für **D1-senkrecht** (Abbildung 55 und 54).



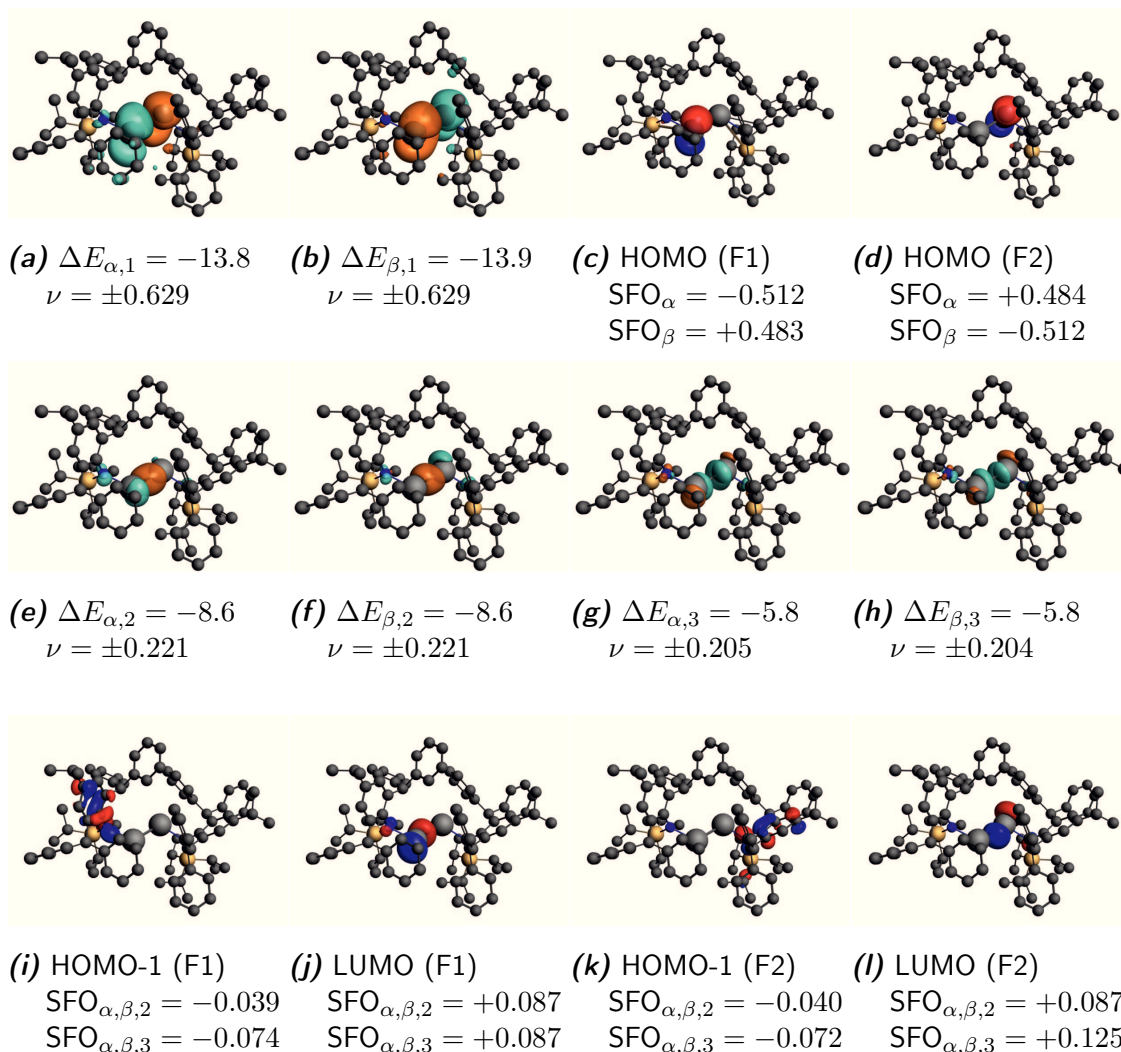
**Abbildung 55.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  in der Struktur **D1-senkrecht**.

**Tabelle 29:** EDA-NOCV Ergebnisse der Sn–Sn-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$ . Energien in kcal/mol<sup>−1</sup>.

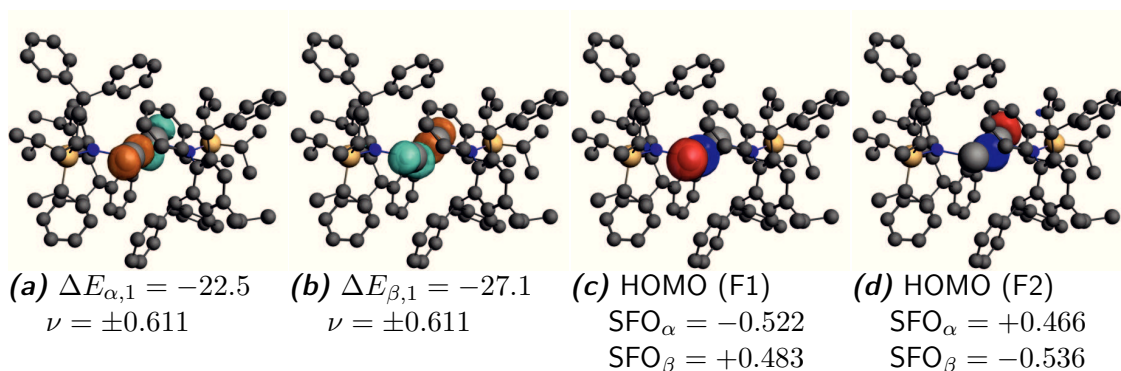
Sn–Sn-bond	<b>D1-senkrecht</b>		<b>D2-planar</b>	
$E_{Int}$	−53.0		−84.4	
$E_{Disp}$	−42.5		−61.9	
$E_{Pauli}$	123.7		152.7	
$E_{Estat}$	−65.6	48.88%	−98.4	56.16%
$E_{Orb}$	−68.6	51.12%	−76.8	43.84%
$E_{\sigma,1}$			−49.6	64.6%
$E_{\pi,1}$	−27.7	40.4%		
$E_{D \rightarrow A,1}$	−17.2	25.1%		
$E_{D \rightarrow A,2}$	−11.6	16.9%		
$E_{2*Prep,Snipr}$	2.0		24.7	
BDE	51.0		59.7	

Die Ergebnisse der EDA-NOCV-Analyse der Sn–Sn-Bindung zeigen, dass die Wechselwirkungsenergie für **D2-planar** −84.4 kcal/mol<sup>−1</sup> und für **D1-senkrecht** −53.0 kcal/mol<sup>−1</sup> beträgt (Tabelle 29). Der Wert der Dispersionskorrektur für **D1-senkrecht** beträgt 80% (−42.5 kcal/mol<sup>−1</sup>) der Wechselwirkungsenergie. Für **D2-planar** beträgt dieser Anteil 73% (−61.9 kcal/mol<sup>−1</sup>). Bei **D1-senkrecht** ist die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung schwächer als bei den Digerminen. Bei **D2-planar** liefert die Bildung der  $\sigma$ -Bindung einen Energiebeitrag von −49.6 kcal/mol<sup>−1</sup>. Die Präparationsenergie beträgt 2.0 bzw. 24.7 kcal/mol<sup>−1</sup> (Tabelle 29 und Abbildung 56).

Die EDA-NOCV zeigt für die Sn–Zinn Bindung von  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  die Bildung der  $\sigma$ -Bindung. Der Energiebeitrag dieser Wechselwirkung beträgt −47.6 kcal/mol<sup>−1</sup> (Abbildung 57).



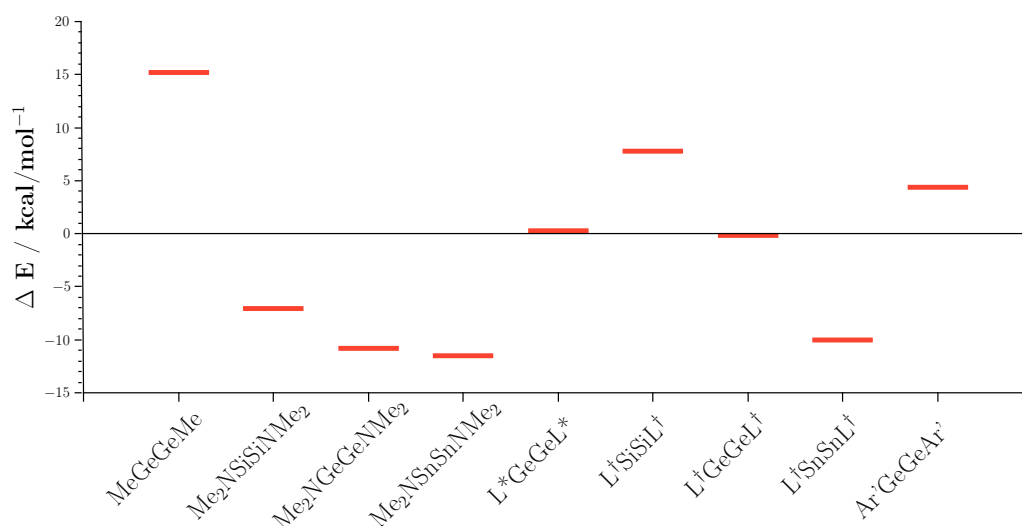
**Abbildung 56.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^{\dagger}Sn$  und  $SnL^{\dagger}$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkis Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 57.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^{\dagger}Sn$  und  $SnL^{\dagger}$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkis Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

### 3.12 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen erstmals eine ausführliche Untersuchung der Unterschiede in den Bindungsverhältnissen ausgewählter Moleküle LEEL mit besonderem Augenmerk auf die Unterschiede zwischen Arylliganden und Aminoliganden. Es ist abhängig vom Liganden, ob ein Molekül in der Struktur **D1-planar** oder **D2-senkrecht** vorliegt. Die Unterschiede in der Energie zwischen diesen beiden Strukturmotiven sind bei den hier untersuchten Molekülen kleiner als  $15 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Abbildung 58). Für die Moleküle mit Methyl- oder Arylgruppen ist die Struktur **D1** mit Mehrfachbindungen stabiler. Bei den mit Aminoliganden substituierten Testsystemen  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  ist aufgrund der Elektronenpaare am Stickstoff die Struktur **D2** mit Einfachbindung stabiler. Dies ist auf die Verringerung der E–E-Bindungsstärke bei Struktur **D1-senkrecht** zurückzuführen. Für  $\text{L}^\dagger\text{SiSiL}^\dagger$  ist die Struktur **D1** stabiler, für  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$  und  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$  ist der Unterschied zwischen beiden Strukturen sehr gering und für  $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$  ist Struktur **D2** stabiler. In der Reihe  $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$  steigt die Stabilität von Struktur **D2** relativ zu **D1**.

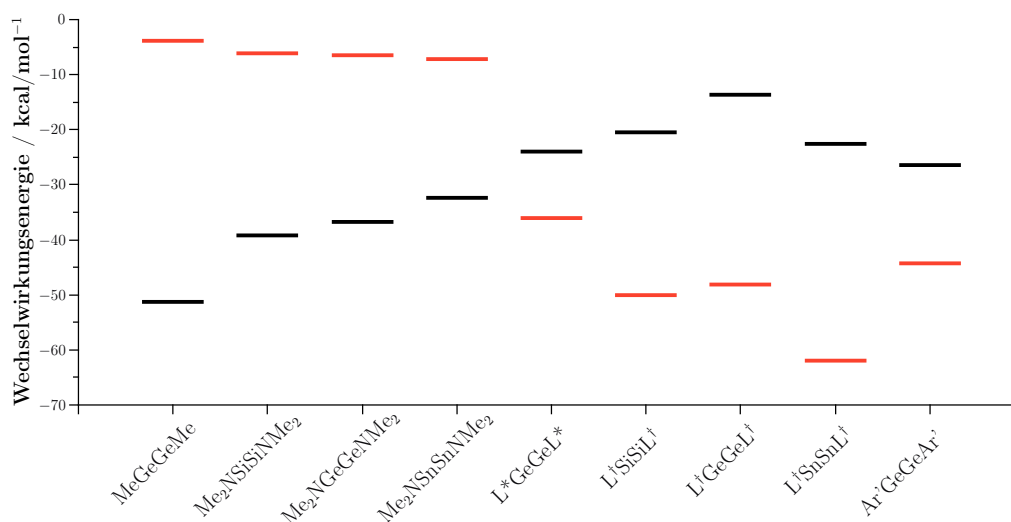


**Abbildung 58.** Energiedifferenz zwischen der Struktur **D1** und **D2**.  $E(\text{D1}) - E(\text{D2})$ . Bei Werten größer Null ist Struktur **D1** bevorzugt, bei Werten kleiner Null die Struktur **D2**. BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP.

Die Wechselwirkungsenergie der E–E-Bindung liegt für die Systeme mit Methyl- und Dimethylaminoliganden zwischen  $-40$  und  $-60 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Die Dispersionswechsel-



wirkung spielt in diesen Systemen eine untergeordnete Rolle. Bei der Verwendung der sterisch anspruchsvollen Liganden  $\text{Ar}'$ ,  $\text{L}^*$  und  $\text{L}^\dagger$  wird die Dispersionsenergie zum entscheidenden Faktor der Wechselwirkungsenergie. Ohne Dispersionsenergie würden einige Systeme durch die thermischen Korrekturen instabil werden (Abbildung 59).

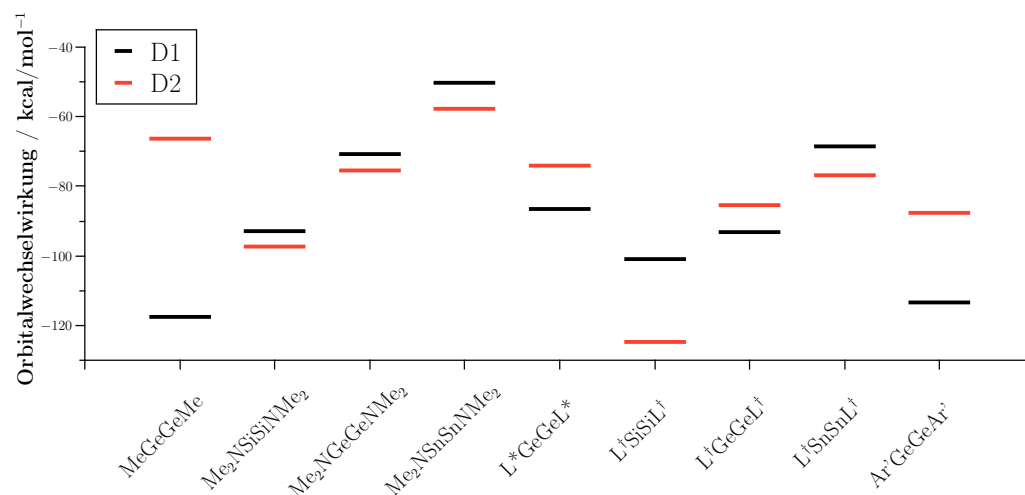


**Abbildung 59.** Wechselwirkungsenergie ohne Dispersionskorrektur (schwarz) und Dispersionsenergie (rot) der untersuchten Ditetreline in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ . BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP.

Durch die Dispersionskorrektur wird die Struktur **D2-planar** stärker stabilisiert, je größer die Liganden sind. Die elektronischen Faktoren, welche den Unterschied zwischen **D1** und **D2** bestimmen, können bei großen Liganden überkompensiert werden.

Die Orbitalwechselwirkung der E–E-Bindung zeigt für MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' eine Bevorzugung der Struktur **D1** (Abbildung 60). Die relative Stabilität lässt sich im Allgemeinen durch den Orbitalbeitrag der E–E-Bindung erklären. Bei einem geringen Unterschied im Orbitalbeitrag spielen weitere Faktoren wie Elektrostatik, Paulirepulsion oder Dispersionswechselwirkung eine wichtigere Rolle. Die einzige Ausnahme bildet  $\text{L}^\dagger\text{SiSiL}^\dagger$ , bei welchem der relativ kleinen Atomradius dazu führt, dass die Struktur **D1** durch den größeren Abstand der Liganden stabiler wird.





**Abbildung 60.** Orbitalwechselwirkungsenergie der E–E-Bindung der untersuchten Ditereine in Abhängigkeit der Struktur. **D1** in schwarz, **D2** in rot. Energie in kcal/mol<sup>-1</sup>. BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP.



## 4 Die Reaktion von Ditetrelinen mit Wasserstoff

In diesem Kapitel wird zunächst die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  mit Wasserstoff beschrieben und im Weiteren mit der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ ,  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$ ,  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$ ,  $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$ ,  $\text{MeGeGeMe}$  und  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  mit Wasserstoff verglichen. In den Abbildungen der Reaktionsmechanismen wird immer die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  mit Wasserstoff abgebildet. Dies dient zum besseren Vergleich des Reaktionsablaufs.

### 4.1 Nomenklatur und Methoden

Da für die Systeme  $\text{MeGeGeMe}$  und  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  die Potentialhyperfläche mit dem Funktional BP86 nicht komplett erfasst werden kann, wurde die Berechnung der Potentialhyperfläche der Reaktion von LEEL mit TPSS<sup>[174]</sup> durchgeführt. Die Potentialhyperfläche wird erst mit dem *double-zeta* Basissatz def2-SVP untersucht. Mit der Hesse-Matrix dieses Niveaus wurden die Strukturen mit dem Basissatz def2-TZVPP nachoptimiert. Die thermischen Korrekturen stammen aus der Berechnung der Hesse-Matrix mit def2-SVP.

Die EDA-NOCV Analyse wird wie in Abschnitt 3.1 beschrieben durchgeführt. Die Benennung der Intermediate wird in Abschnitt 4.2 während der Beschreibung des Reaktionsmechanismus entwickelt.

### 4.2 Die Reaktion von $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ mit Wasserstoff

Die Potentialhyperfläche zeigt die für die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  mit Wasserstoff berechneten Intermediate sowie ihre relative Energie (Abbildung 61).

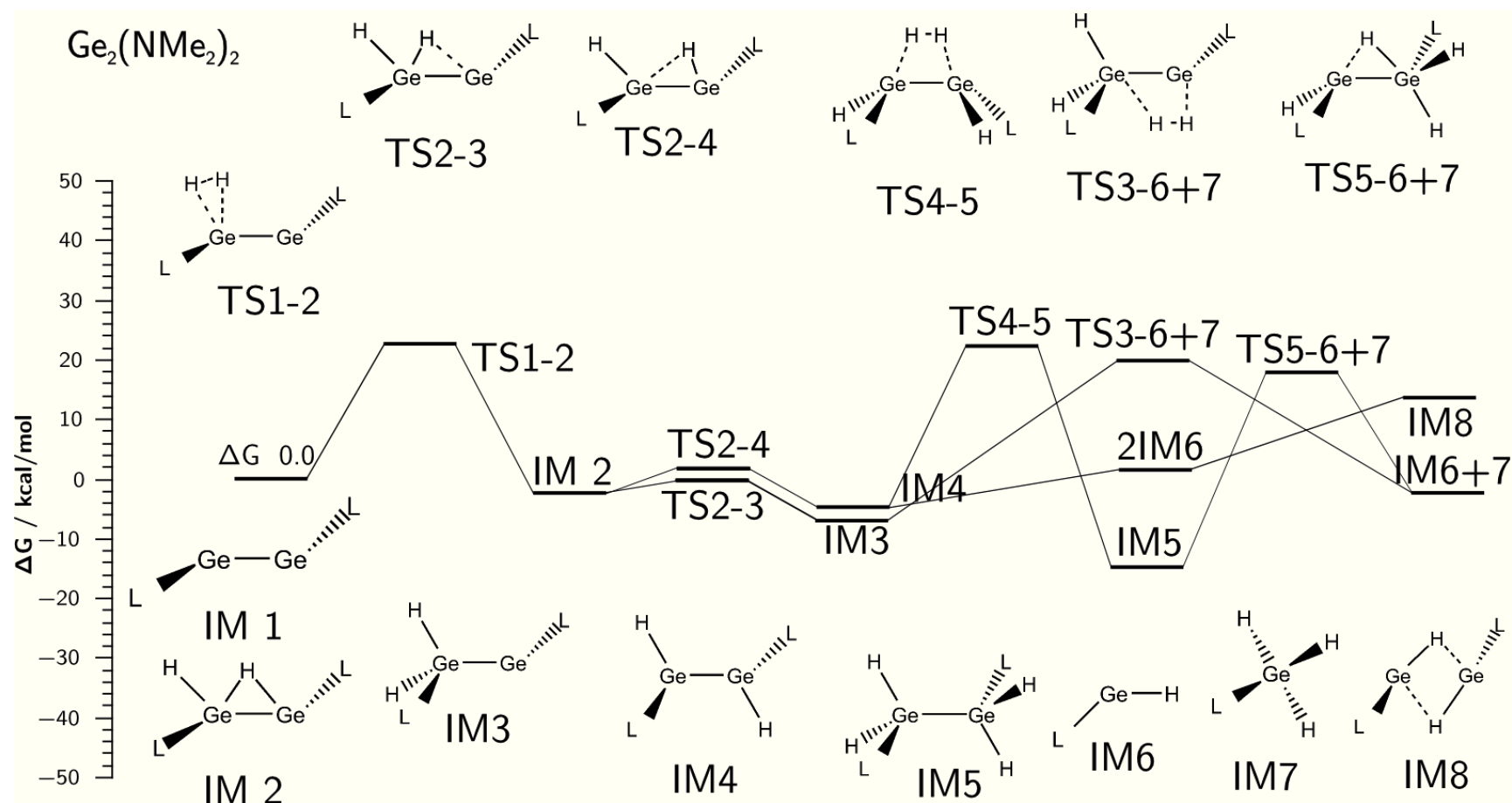
Das Wasserstoffmolekül nähert sich zu Beginn der Reaktion im Übergangszustand **TS1-2** einem der beiden Germaniumatome. Dabei erhöht sich sowohl der H–H-Abstand

als auch der Ge–Ge-Abstand. Die freie Enthalpie für diesen Reaktionsschritt beträgt 21.0 kcal/mol<sup>-1</sup>. Der Übergangszustand verbindet Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> mit dem Intermediat **IM2**. Bei diesem überbrückt ein Wasserstoffatom die Ge–Ge-Bindung. **IM2** liegt –2.9 kcal/mol<sup>-1</sup> unter **IM1**.

Ausgehend von Intermediat **IM2** gibt es zwei verschiedene Reaktionskanäle. Über den enthalpisch niedriger liegenden Übergangszustand **TS2-3** wird das Intermediat **IM3** erreicht, bei welchem beide Wasserstoffatome sich an einem Germaniumatom befinden. Die Barriere für die Reaktion beträgt 2.4 kcal/mol<sup>-1</sup> und die Reaktionsenthalpie beträgt –7.2 kcal/mol<sup>-1</sup>. Über den Übergangszustand **TS2-4** kann das symmetrisch hydrierte Intermediat **IM4** erreicht werden. Die Barriere für diese Reaktion beträgt 2.5 kcal/mol<sup>-1</sup>, die Reaktionsenthalpie –3.9 kcal/mol<sup>-1</sup>. Der energetische Unterschied zwischen **IM3** und **IM4** beträgt 3.3 kcal/mol<sup>-1</sup>. Der höchste Punkt auf der Potentialhyperfläche zwischen **IM3** und **IM4** ist **TS2-4**. Dieser liegt 9.5 kcal/mol<sup>-1</sup> über **IM3**. Es ist davon auszugehen, dass sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Intermediaten **IM3** und **IM4** einstellt.

Die relativen Energien von **IM3** und **IM4** lassen durch deren Bindungsverhältnisse erklären. Bei **IM3** liegt eine *electron-sharing* Bindung vor, wobei zusätzlich Elektronendichte von dem Liganden in das leere Orbital des unterkoordinierten Germaniums doniert werden kann. Bei **IM4** liegen zwischen den beiden LGeH-Einheiten zwei Donor-Akzeptor-Bindungen vor. Je nachdem ob die *electron-sharing* Bindung mit der Donierung von Elektronendichte vom Liganden oder die beiden Donor-Akzeptor-Bindungen vom Liganden des Moleküls energetisch stärker stabilisieren, liegt hauptsächlich **IM3** oder hauptsächlich **IM4** vor. Für Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> ist der durch den über die Donierung von Elektronendichte erhaltene Energiebeitrag ausschlaggebend dafür, dass **IM3** energetisch günstiger als **IM4** ist.

Unter Bruch der Ge–Ge-Bindung und der Umlagerung der beiden dabei entstehenden Intermediate **IM6** ist es möglich, von **IM4** zur zweifach überbrückten Struktur **IM8** zu gelangen. Die Reaktionsenthalpien dafür liegen bei 7.4 bzw. 20.6 kcal/mol<sup>-1</sup>. Aufgrund dieser großen Reaktionsenthalpien ist diese Reaktion für Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> nicht zu erwarten.



**Abbildung 61.** Energieprofil für die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  mit  $\text{H}_2$ . TPSS+D3(BJ)/def2-TZVPP, thermische Korrekturen mit TPSS+D3(BJ)/def2-SVP. Energien relativ zur Ausgangsverbindung, thermische Korrekturen für 25°C.

Von **IM4** kann über den Übergangszustand **TS4-5** das Intermediat **IM5** erreicht werden. Die Reaktionsbarriere liegt hierfür bei  $28.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und die Reaktionsenthalpie bei  $-8.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Die hohe Reaktionsbarriere erklärt, warum diese zweite Hydrierung für keines der experimentell zugänglichen Digermine mit Aminoliganden beobachtet wird. Bei **TS4-5** nähert sich das Wasserstoffmolekül von oben der Ge–Ge-Bindung an. Es werden gleichzeitig die H–H-Bindung gebrochen und beide H–Ge-Bindungen aufgebaut. Im Intermediat **IM5** befinden sich an beiden Germaniumatomen jeweils 4 Nachbaratome.

Von **IM5** kann unter Bruch der Ge–Ge-Bindung ein Wasserstoff übertragen werden. Dadurch werden die beiden Intermediate **IM6** und **IM7** erhalten. Das unterkoordinierte **IM6** besitzt eine N–Ge- und eine H–Ge-Bindung während **IM7** eine N–Ge- und drei H–Ge-Bindungen aufweist. Die Reaktionsbarriere für diese Reaktion beträgt  $29.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$ , die Reaktionsenthalpie  $8.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Eine weitere Möglichkeit für die zweite Hydrierung erfolgt ausgehend von **IM3**. Im Übergangszustand **TS3-6+7** erfolgt die Annäherung des Wasserstoffmoleküls an das unterkoordinierte Germaniumatom. Dabei kommt es zum Bruch der Ge–Ge-Bindung und es werden die Intermediate **IM6** und **IM7** gebildet. Die Reaktionsbarriere ist  $30.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und die Reaktionsenthalpie  $3.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Der wahrscheinlichste Reaktionsverlauf der Hydrierung von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  verläuft somit über den Eingangsübergangszustand **TS1-2** zum einfach überbrückten **IM2**. Von dort können über sehr geringe Barrieren die Intermediate **IM3** und **IM4** erreicht werden. Aufgrund der geringen Energieunterschiede zwischen den drei Intermediaten ist ein Gleichgewicht zwischen diesen zu erwarten, wobei hauptsächlich **IM3** vorliegen wird. Über die Barrieren **TS4-5** und **TS3-6+7** kann von **IM4** bzw. von **IM3** eine zweite Hydrierung stattfinden. Die Energiebarriere für diese zweite Hydrierung liegt jedoch höher als die Energien der vorangegangenen Übergangszustände und sollte erst bei höheren Temperaturen überwunden werden.

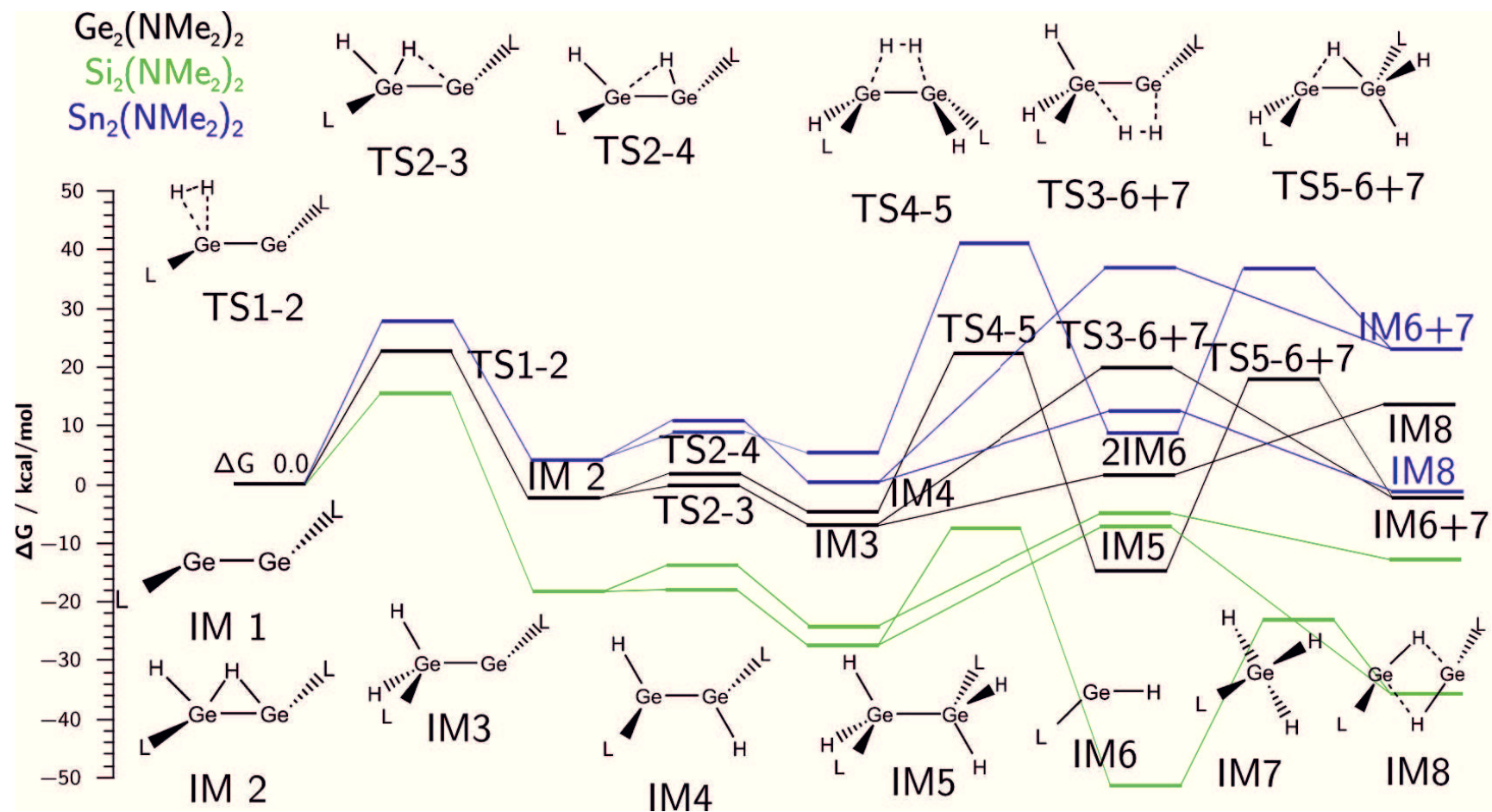
### 4.3 Die Reaktion von $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ mit Wasserstoff

Zum Vergleich der Reaktionsenergien wurde auch die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  mit Wasserstoff untersucht (Abbildung 62 und Tabelle 30). Dabei werden die erhaltenen Werte mit den Werten für die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  mit Wasserstoff verglichen.

**Tabelle 30:** Berechnete relative Energien (in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ ) der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  mit Wasserstoff. TPSS+D3(BJ)/def2-TZVPP, thermische Korrekturen mit TPSS+D3(BJ)/def2-SVP,  $p = 0.1013 \text{ MPa}$ ;  $T = 298.15 \text{ K}$ .

	$\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$		$\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$		$\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$	
	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$
<b>IM1</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>IM2</b>	-12.9	-2.9	-27.4	-17.1	-4.1	3.9
<b>IM3</b>	-20.6	-10.1	-38.9	-27.8	-4.8	2.4
<b>IM4</b>	-16.5	-6.8	-34.7	-24.5	-3.2	5.5
<b>IM5</b>	-37.7	-15.4	-77.3	-55.7	-4.5	14.4
<b>2 IM6</b>	1.6	0.6	-5.8	-6.8	9.1	6.7
<b>2 IM7</b>	-34.4	-14.2	-83.4	-62.1	9.8	25.8
<b>IM6+IM7</b>	-16.4	-6.8	-44.6	-34.5	9.5	16.2
<b>IM8</b>	3.6	13.8	-23.3	-12.3	-10.8	-2.6
<b>TS1-2</b>	12.7	21.0	6.6	15.3	16.4	23.4
<b>TS2-3</b>	-10.5	-0.5	-27.3	-16.8	2.3	10.4
<b>TS2-4</b>	-10.3	-0.6	-23.7	-13.7	-0.7	7.0
<b>TS3-6+7</b>	1.6	20.6	-27.5	-8.3	19.8	36.2
<b>TS4-5</b>	3.2	21.5	-28.9	-8.7	27.2	41.7
<b>TS5-6+7</b>	-6.5	13.7	-45.1	-23.3	19.3	36.6

Im Vergleich mit  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  sinkt bei  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  die Energie des Eingangsübergangszustandes **TS1-2**. Somit sollte eine Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  mit Wasserstoff schon bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Auch der Übergangszustand **TS4-5** liegt bei  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  niedriger als bei  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ , was zu einer einfacheren zweiten Hydrierung führt. Genau wie bei  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  liegt bei  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  der Übergangszustand **TS4-5** höher als der Übergangszustand **TS3-6+7**. Die Unterschiede der beiden Übergangszustände in der freien Energie sind nur gering.



**Abbildung 62.** Energieprofil für die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  mit  $\text{H}_2$ . TPSS+D3(BJ)/def2-TZVPP, thermische Korrekturen mit TPSS+D3(BJ)/def2-SVP. Energien relativ zur Ausgangsverbindung, thermische Korrekturen für 25°C.



Bei  $Me_2NSnSnNMe_2$  steigt die Energie der beteiligten Intermediate verglichen mit  $Me_2NGeGeNMe_2$ . Lediglich **IM8** liegt niedriger als die Ausgangsverbindung. Dies weist auf schwache Sn–H-Bindungen hin. Die Reaktion von  $Me_2NSnSnNMe_2$  mit Wasserstoff sollte langsamer verlaufen als die Reaktion von  $Me_2NGeGeNMe_2$  mit Wasserstoff.

Im Allgemeinen folgt die Energie der hydrierten Intermediate und Übergangszustände relativ zu den unhydrierten Spezies dem Trend  $E(Si) < E(Ge) < E(Sn)$ . Die einzige Ausnahme ist die Energie von **IM8**. Während diese für  $Me_2NSiSiNMe_2$  bei  $-12.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  liegt, steigt sie für  $Me_2NGeGeNMe_2$  auf  $13.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und sinkt für  $Me_2NSnSnNMe_2$  wieder auf  $-2.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

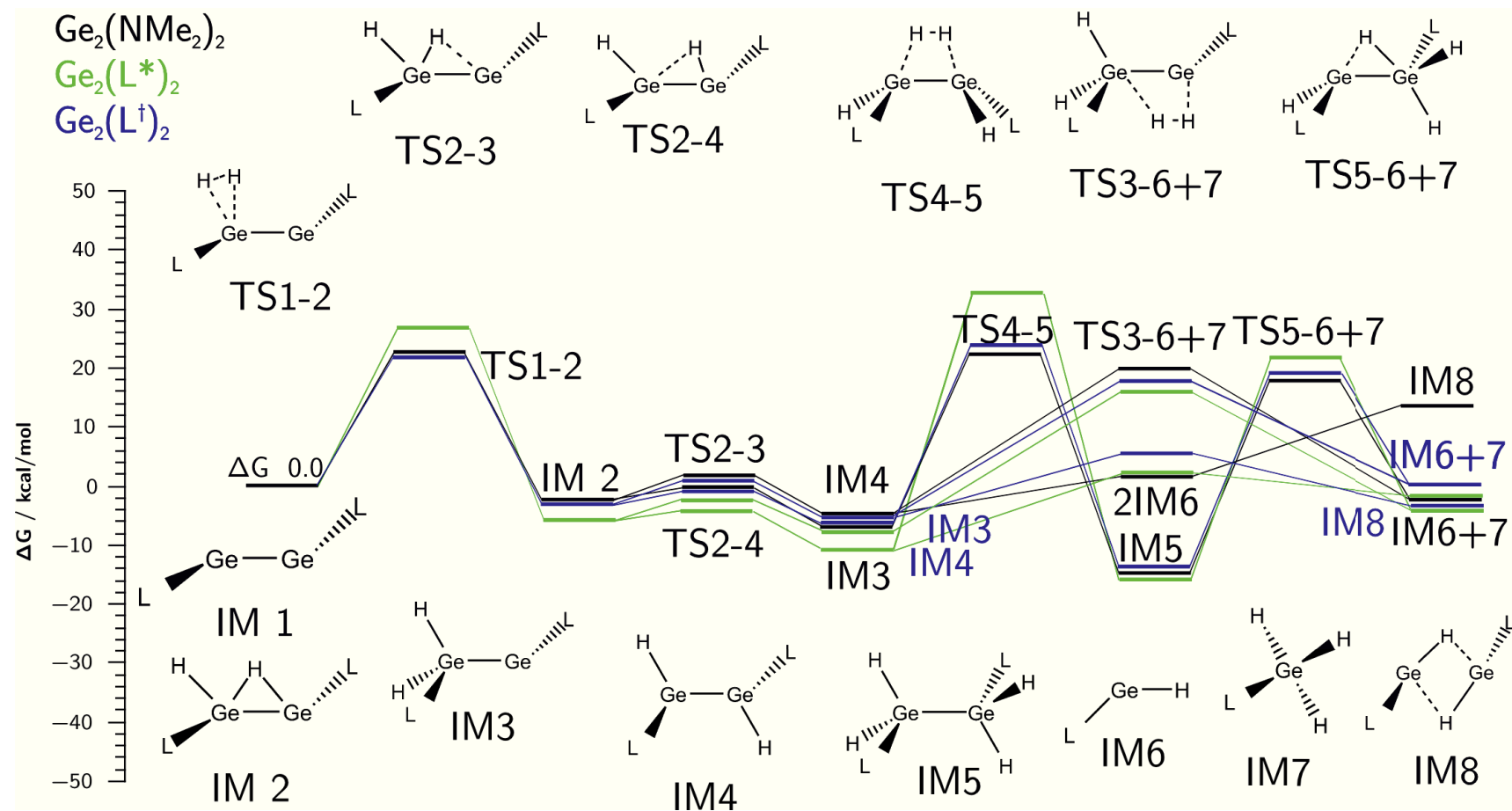
Für  $Me_2NSiSiNMe_2$ ,  $Me_2NGeGeNMe_2$  und  $Me_2NSnSnNMe_2$  liegt das asymmetrisch hydrierte Intermediat **IM3** energetisch unter dem symmetrisch hydrierten **IM4**. Das einfach überbrückte Intermediat **IM2** liegt für  $Me_2NSiSiNMe_2$  und  $Me_2NGeGeNMe_2$  energetisch über **IM3** und **IM4**. Für  $Me_2NSnSnNMe_2$  jedoch liegt es zwischen **IM3** und **IM4**, wobei das Intermediat mit der niedrigsten Energie **IM8** ist. Dies deutet darauf hin, dass die Donierung von Elektronendichte über Wasserstoffatome bei Zinn mehr Energie als bei Germanium oder Silizium liefert. Dies lässt sich mit dem höheren s-Charakter der Elektronenpaare bei steigender Ordnungszahl der Tetrele erklären. Dieser Trend für die relative Stabilität der Strukturen wurde auch von Lein *et. al* für HEEH gefunden.<sup>[149]</sup>

## 4.4 Die Reaktion von $L^*GeGeL^*$ , $L^\dagger GeGeL^\dagger$ und $L^\dagger SnSnL^\dagger$ mit Wasserstoff

Um den Einfluss der Liganden auf die Reaktivität von  $LEEL$  mit Wasserstoff zu bestimmen, wird der Reaktionsmechanismus von  $L^*GeGeL^*$ ,  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  und  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  mit Wasserstoff berechnet und die Ergebnisse werden mit  $Me_2NGeGeNMe_2$  verglichen (Abbildung 63 und 64 sowie Tabelle 31).

Der Reaktionsmechanismus von  $L^*GeGeL^*$  ähnelt dem von  $Me_2NGeGeNMe_2$ .

Im Vergleich zu  $Me_2NGeGeNMe_2$  ist die Energie für **TS1-2** bei  $L^*GeGeL^*$  leicht erhöht. Der Übergangszustand **TS2-3** liegt bei  $L^*GeGeL^*$  nur minimal oberhalb von **IM2**. Auch der Übergangszustand **TS2-4** ist relativ flach. Dadurch sollte  $L^*GeGeL^*$



**Abbildung 63.** Energieprofil für die Reaktion von Me<sub>2</sub>N-Ge-Ge-NMe<sub>2</sub>, L\*GeGeL\* und L<sup>†</sup>GeGeL<sup>†</sup> mit H<sub>2</sub>. TPSS+D3(BJ)/def2-TZVPP, thermische Korrekturen mit TPSS+D3(BJ)/def2-SVP. Energien relativ zur Ausgangsverbindung, thermische Korrekturen für 25°C.

**Tabelle 31:** Berechnete relative Energien (in kcal/mol<sup>-1</sup>) der Reaktion von  $L^*GeGeL^*$ ,  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  und  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  mit Wasserstoff. TPSS+D3(BJ)/def2-TZVPP, thermische Korrekturen mit TPSS+D3(BJ)/def2-SVP,  $p = 0.1013$  MPa;  $T = 298.15$  K.

	$L^*GeGeL^*$		$L^\dagger GeGeL^\dagger$		$L^\dagger SnSnL^\dagger$	
	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$
<b>IM1</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>IM2</b>	-15.0	-5.0	-13.3	-3.1	-5.0	-1.8
<b>IM3</b>	-23.0	-11.6	-19.0	-6.6	-6.8	-0.4
<b>IM4</b>	-19.8	-9.0	-19.8	-7.0	-4.7	-2.1
<b>IM5</b>	-40.2	-15.8	-38.9	-14.8	-4.5	13.5
<b>2 IM6</b>	6.1	1.0	15.0	7.3	17.4	3.8
<b>2 IM7</b>	-26.6	-10.9	-21.8	-5.6	22.9	32.1
<b>IM6+7</b>	-10.2	-4.9	-3.4	0.8	20.1	17.9
<b>IM8</b>	-16.8	-8.8	-12.2	-2.5	-8.2	-6.0
<b>TS1-2</b>	10.0	26.7	11.7	20.9	16.8	18.1
<b>TS2-3</b>	-15.0	-6.5	-11.2	-0.8	1.0	4.3
<b>TS2-4</b>	-15.6	-3.9	-10.3	1.3		
<b>TS3-6+7</b>	-5.7	15.1	-0.8	17.7	16.7	29.1
<b>TS4-5</b>	5.3	29.9	6.7	22.2	27.1	39.8
<b>TS5-6+7</b>	-5.9	22.0	-4.1	19.0	19.5	32.2

hauptsächlich als **IM3** und **IM4** vorliegen. Der Übergangszustand **TS4-5** ist so sehr erhöht, dass eine zweite Hydrierung für  $L^*GeGeL^*$  höchst wahrscheinlich nicht stattfindet. Auch sinkt bei  $L^*GeGeL^*$  die relative Energie für **IM8**, sie liegt jedoch weiterhin oberhalb der Energie von **IM6+IM7**.

Die Größe der Liganden nimmt bei  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  im Vergleich zu  $L^*GeGeL^*$  noch einmal zu. Durch die Verwendung dieser Liganden sinkt die Höhe des ersten Übergangszustands auf 20.9 kcal/mol<sup>-1</sup>. Das Intermediat **IM2** hat eine Energie von -3.1 kcal/mol<sup>-1</sup>.

Im Vergleich von  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  mit  $Me_2NGeGeNMe_2$  zeigt sich, dass die Höhe des Übergangszustands der ersten Hydrierung **TS1-2** fast dieselbe Energie aufweist. Im Gegensatz zu  $Me_2NGeGeNMe_2$  und  $L^*GeGeL^*$  liegt bei  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  das symmetrisch hydrierte Intermediat **IM4** energetisch unterhalb des asymmetrisch hydrierten **IM3**. Dies kann durch die größeren Liganden bei  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  erklärt werden. Durch deren sterischen Anspruch und der damit größeren Abweichung der N–Ge–Ge und der C–N–Si Ebene von der Planarität wird die Donierung von Elektronendichte aus den Liganden in die leeren Orbitale am Germanium geschwächt. Folglich steigt die Energie von Intermedi-

at **IM3** an und **IM4** liegt auf der Potentialhyperfläche niedriger als **IM3** (vergleiche Abschnitt 4.2). Das energetisch niedrigst liegende Intermediat ist bei  $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$  **IM5**. Jedoch ist die Höhe des Übergangszustands **TS4-5** sehr hoch und wird nur schwierig zu überwinden sein.

Für  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  beträgt die Energie des ersten Übergangszustands **TS1-2**  $18.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und liegt unterhalb der Energie von **TS1-2** für  $Me_2NGeGeNMe_2$  und  $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$ .

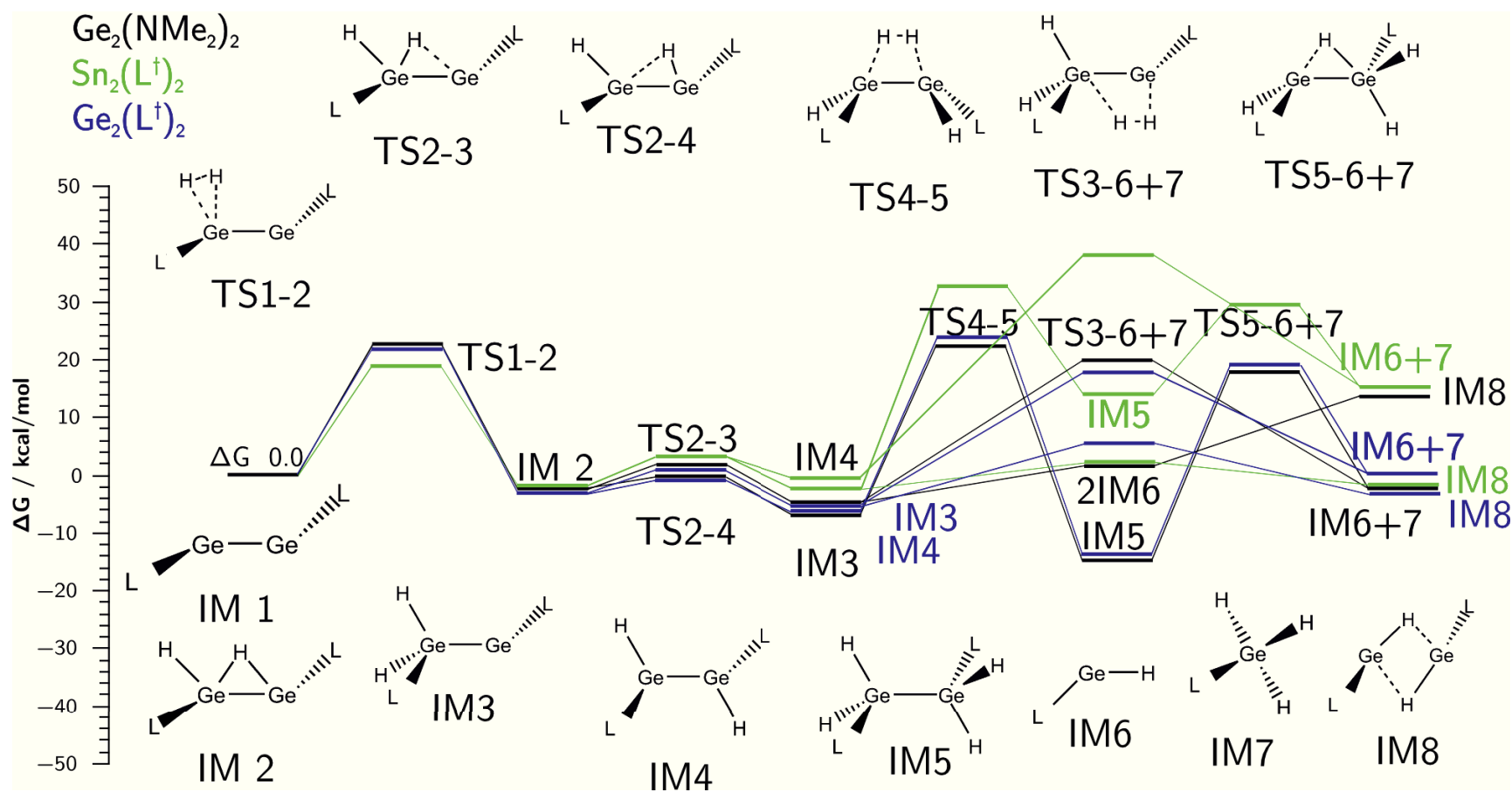
Im Vergleich mit  $Me_2NGeGeNMe_2$  und  $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$  ist bei der Reaktion von  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  mit Wasserstoff nicht **IM5** das Hauptprodukt, sondern **IM8**. Selbst bei hohen Temperaturen wird eine zweite Hydrierung nicht stattfinden, da alle anderen Intermediate höher liegen als **IM8**. Im Vergleich zu  $Me_2NSnSnNMe_2$  hat sich die Energie von **IM8** weiter abgesenkt und liegt nun unterhalb von **IM6+IM7**.

### 4.5 Die Reaktion von $MeGeGeMe$ und $Ar'GeGeAr'$ mit Wasserstoff

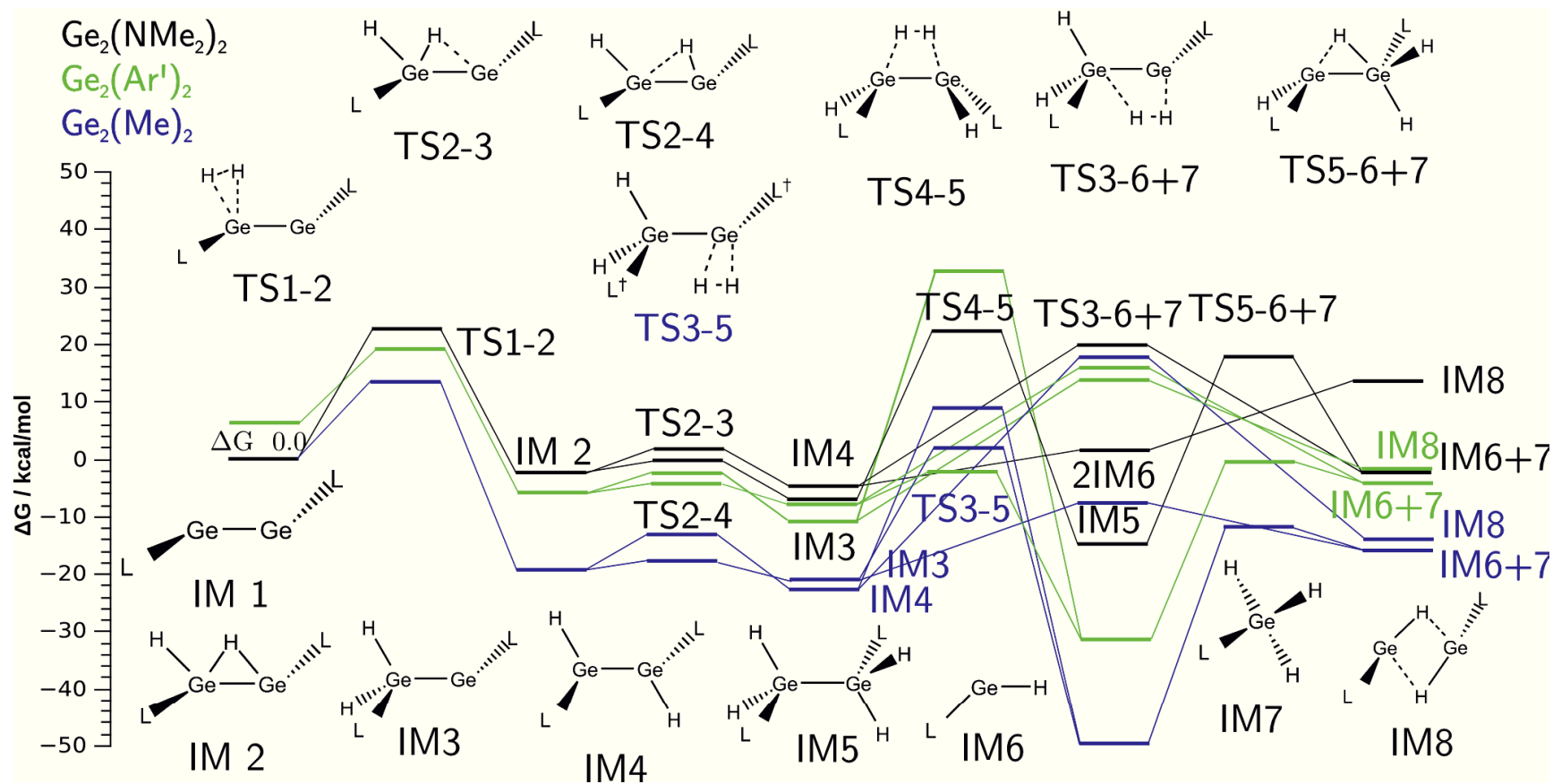
Im Folgenden wird die Reaktion von  $MeGeGeMe$  und  $Ar'GeGeAr'$  mit Wasserstoff betrachtet. Die Potentialhyperfläche zeigt die für die Reaktion von  $MeGeGeMe$  bzw.  $Ar'GeGeAr'$  mit Wasserstoff erwarteten Intermediate sowie ihre relative Energie (Abbildung 65 und Tabelle 32).

Im Gegensatz zu den aminosubstituierten Verbindungen existiert bei  $MeGeGeMe$  noch ein weiterer Weg zur zweiten Hydrierung. Dieser führt von Intermediat **IM3** über den Übergangszustand **TS3-5** direkt zu Intermediat **IM5**. Dabei nähert sich das Wasserstoff ähnlich wie bei **TS1-2** dem unterkoordinierten Germanium und es bilden sich unter H–H-Bindungsbruch zwei Ge–H-Bindungen aus. Für diese Reaktion muss eine Barriere von  $18.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  überwunden werden. Die Reaktionsenergie beträgt  $-29.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Im Vergleich zu  $Me_2NGeGeNMe_2$  verringert sich die Höhe des ersten Übergangszustands erheblich, weshalb die Reaktion von  $MeGeGeMe$  mit Wasserstoff schneller ablaufen sollte. **IM4** ist bei  $MeGeGeMe$  niedriger als **IM3**, da die beiden Donor-Akzeptor-Bindungen von **IM4** mehr Energie liefern als die *electron-sharing*-Bindung in **IM3**. Neu ist die Möglichkeit, direkt von **IM3** über **TS3-5** zum zweifach hydrierten **IM5**



**Abbildung 64.** Energieprofil für die Reaktion von Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub>, L<sup>†</sup>GeGeL<sup>†</sup> und L<sup>†</sup>SnSnL<sup>†</sup> mit H<sub>2</sub>. TPSS+D3(BJ)/def2-TZVPP. Energien relativ zur Ausgangsverbindung, thermische Korrekturen für 25°C.



**Abbildung 65.** Energieprofil für die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ ,  $\text{MeGeGeMe}$  und  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  mit  $\text{H}_2$ . TPSS+D3(BJ)/def2-TZVPP, thermische Korrekturen mit TPSS+D3(BJ)/def2-SVP. Energien relativ zur Ausgangsverbindung, thermische Korrekturen für 25°C.

**Tabelle 32:** Berechnete relative Energien (in kcal/mol<sup>-1</sup>) der Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff. TPSS+D3(BJ)/def2-TZVPP, thermische Korrekturen mit TPSS+D3(BJ)/def2-SVP,  $p = 0.1013$  MPa;  $T = 298.15$  K.

	MeGeGeMe		Ar'GeGeAr'	
	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$
<b>IM1</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>IM2</b>	-30.8	-19.4	-20.8	-7.2
<b>IM3</b>	-30.6	-20.3	-25.0	-11.0
<b>IM4</b>	-33.4	-21.9	-26.5	-13.4
<b>IM5</b>	-72.8	-49.9	-57.7	-33.8
<b>2 IM6</b>	17.5	14.3	25.1	17.1
<b>2 IM7</b>	-69.5	-47.4	-41.5	-26.9
<b>IM6+7</b>	-26.0	-16.6	-8.2	-4.9
<b>IM8</b>	-26.9	-15.2	-18.3	-4.7
<b>TS1-2</b>	3.7	13.7	10.1	19.4
<b>TS2-3</b>	-29.1	-18.0	-20.7	-7.8
<b>TS2-4</b>	-22.7	-12.6	-13.4	-1.9
<b>TS3-5</b>	-24.9	-2.0	-13.1	2.2
<b>TS3-6+7</b>	-26.0	-6.2	-11.8	14.6
<b>TS4-5</b>	-10.0	10.6	-12.3	13.9
<b>TS5-6+7</b>	-32.2	-12.0	-17.9 <sup>a</sup>	0.8 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> TPSS+D3(BJ)/def2-SVP

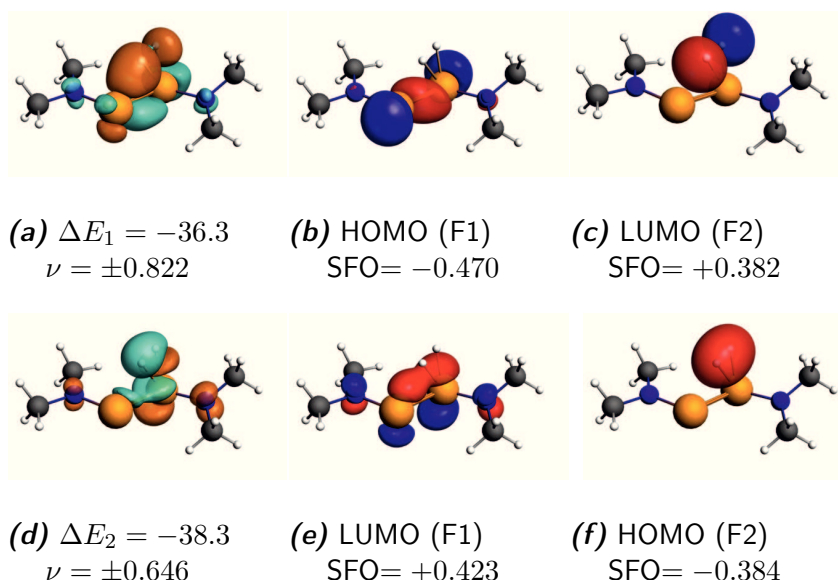
zu gelangen. Für die aminosubstituierten Ditetreline wurde dieser Übergangszustand nicht gefunden.

Im Vergleich zu Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> und L<sup>†</sup>GeGeL<sup>†</sup> ändert sich die Energie von **TS1-2** für die Reaktion von Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff nur wenig. Deshalb sollten alle drei Moleküle in etwa die gleiche Reaktivität gegenüber Wasserstoff aufweisen. Jedoch ist die relative Stabilität der einfach hydrierten Spezies unterschiedlich. Für Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> ist das asymmetrisch hydrierte Intermediat **IM3** niedriger in der Energie als das symmetrisch hydrierte **IM4**. Bei Ar'GeGeAr' gibt es nur einen geringen Einfluss der Liganden auf die Orbitale an den beiden Germaniumatomen, weshalb die Stabilität von **IM3** relativ zu **IM4** sinkt. Im Gegensatz zu Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> erfolgt die zweite Hydrierung nicht über **TS4-5**, sondern über den Übergangszustand **TS3-5**, welcher bei Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> nicht gefunden wird. Für eine genauere Erläuterung sei auf Abschnitt 4.9 verwiesen.

## 4.6 EDA-NOCV von TS1-2

Um Rückschlüsse auf die den Reaktionen und Reaktivitäten zugrunde liegenden Einflüsse ziehen zu können, wurde eine EDA-NOCV-Analyse der Übergangszustände durchgeführt.

Die Ergebnisse der EDA-NOCV-Analyse des Übergangszustands **TS1-2** von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  zeigen, dass die Donierung von Elektronendichte aus dem HOMO des Wasserstoffmoleküls in das LUMO von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  in etwa die gleiche Energie liefert, wie die Donierung von Elektronendichte aus dem HOMO von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  in das LUMO des Wasserstoffmoleküls (Abbildung 66). Das HOMO von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  stellt dabei die  $\sigma$ -Bindung und das LUMO ein leeres Orbital an dem dem Wasserstoff nächsten Germaniumatom dar. Es werden 0.82 Elektronen vom HOMO von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  in das LUMO des Wasserstoffmoleküls doniert, was einen Energiebeitrag von  $-36.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  ausmacht. Die Donierung von Elektronendichte des HOMOs des Wasserstoffs in das LUMO von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  liefert  $-38.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und es werden 0.65 Elektronen doniert.

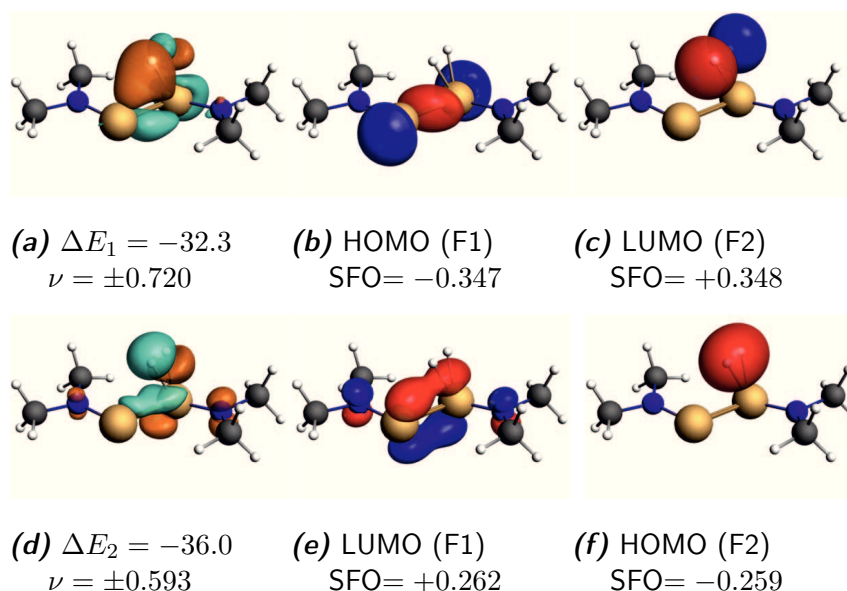


**Abbildung 66.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS1-2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkis Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in  $\text{kcal/mol}$ . Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



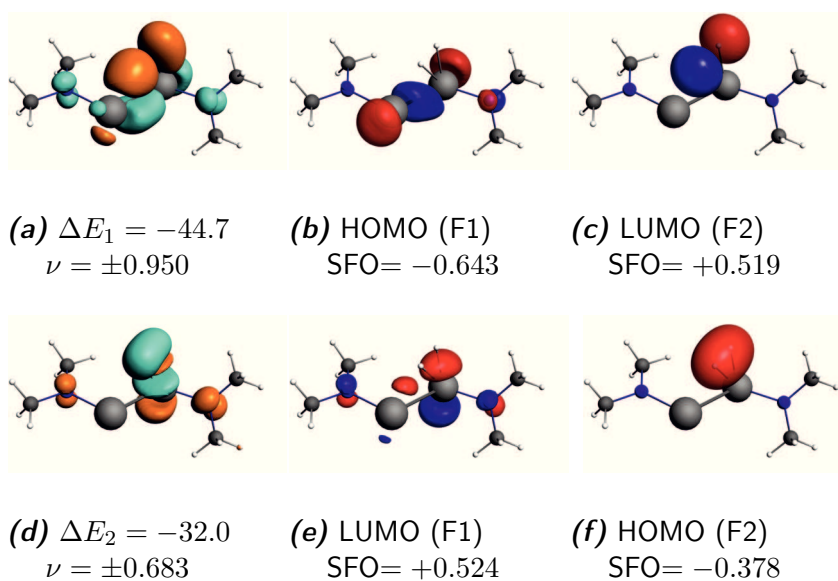
Bei **TS1-2** von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  sind die Donierungen insgesamt schwächer als bei  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  (Abbildung 67).

Bei  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  ist die Anzahl der donierten Elektronen höher als bei  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  (Abbildung 68).



**Abbildung 67.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS1-2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

Die Ergebnisse der EDA-NOCV zeigen, dass alle Wechselwirkungsenergien negativ sind (Tabelle 33). Dabei steigt der Absolutwert der Wechselwirkungsenergie von Silizium über Germanium bis zu Zinn an. Dies steht jedoch im Widerspruch mit den Reaktionsenergien von **TS1-2** dieser Moleküle, die von Silizium nach Zinn zunimmt (vergleiche Abbildung 62 und Tabelle 30). Die Summe aus Paulirepulsion und Elektrostatikwechselwirkung beträgt bei  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$   $73.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$ , bei  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$   $63.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Das Verhältnis zwischen Elektrostatik und Orbitalwechselwirkung liegt bei allen Verbindungen bei etwa 40:60, wobei die Orbitalwechselwirkung Energien zwischen  $82.4\text{--}87.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  aufweist. Der wichtigste Unterschied zwischen  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  liegt in der unterschiedlichen Präparationsenergie. Während diese bei **TS1-2** von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  für das Wasserstoffmolekül bei  $14.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und für  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  bei  $5.5$  liegt, steigt dieser Wert für  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  auf  $21.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bzw.  $9.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und hat



**Abbildung 68.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS1-2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

**Tabelle 33:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS1-2** der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  mit Wasserstoff. Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ , Abstände in Å.

	$\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$		$\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$		$\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$	
$E_{Int}$	−11.7		−16.9		−26.3	
$E_{Disp}$	−2.3		−2.0		−1.8	
$E_{Pauli}$	127.7		135.5		119.9	
$E_{Elstat}$	−54.7	39.90%	−62.5	41.58%	−56.9	39.40%
$E_{Orb}$	−82.4	60.10%	−87.8	58.42%	−87.5	60.60%
$E_{1,L_2E_2 \rightarrow H_2}$	−32.3	39.2%	−36.3	41.3%	−44.7	51.1%
$E_{2,L_2E_2 \leftarrow H_2}$	−26.0	31.6%	−38.3	43.6%	−32.0	36.6%
$E_{rest}$	−24.1	29.2%	−13.2	15.0%	−10.8	12.3%
$E_{Prep,H_2}$	14.2		21.7		31.1	
$E_{Prep,E_2L_2}$	5.5		9.5		15.1	
BDE	−8.1		−14.4		−19.9	
d(H–H)	1.003		1.055		1.129	
d(E–E)	2.496		2.716		3.200	

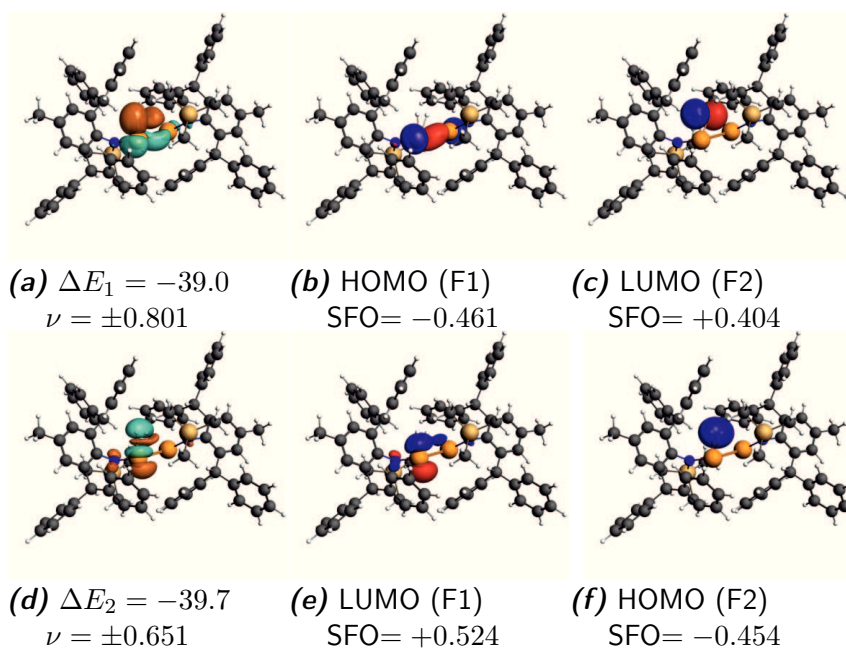
seinen höchsten Wert mit  $15.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bzw.  $31.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  für  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ . Diese Präparationsenergien sind der Hauptgrund für den bei Übergangszustand **TS1-2** gefundenen Trend  $E(\text{Si}) < E(\text{Ge}) < E(\text{Sn})$ , der sich in der Bindungsdissoziationsenergie wiederfindet.

Eine genauere Betrachtung der Präparationsenergie zeigt, dass sich bei  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  im Übergangszustand der H–H-Bindungsabstand gegenüber dem Gleichgewichtsabstand von  $0.750 \text{ Å}$  erhöht. Die Erhöhung des Si–Si-Abstands bei  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  beträgt  $0.253 \text{ Å}$ . Der Energiebedarf hierfür beträgt  $14.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Die Si–Si-Bindung bleibt mit  $2.496 \text{ Å}$  nahezu auf seinem Gleichgewichtsabstand von  $2.497 \text{ Å}$  (Tabelle 11). Bei  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  verlängert sich die Ge–Ge-Bindung von  $2.640 \text{ Å}$  auf  $2.716 \text{ Å}$  (Tabelle 8). Der H–H-Abstand beträgt  $1.055 \text{ Å}$ . Die benötigte Energie für die Präparation in die Übergangszustandsgeometrie beträgt  $21.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bzw.  $9.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Für  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  verlängert sich der H–H-Abstand auf  $1.129 \text{ Å}$  und der Sn–Sn-Abstand steigt von  $3.032 \text{ Å}$  auf  $3.200 \text{ Å}$  (Tabelle 14). Die Präparationsenergien dafür betragen  $31.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und  $15.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Es lässt sich zusammenfassen, dass der Anstieg der Energie des ersten Übergangszustands von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  über  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  zu  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  sich vor allem auf den Anstieg der Präparationsenergie zurückführen lässt. Je länger die E–E-Bindung

in den Ausgangsstrukturen ist, desto länger ist der H–H-Abstand im Übergangszustand und desto höher ist auch die Präparationsenergie.

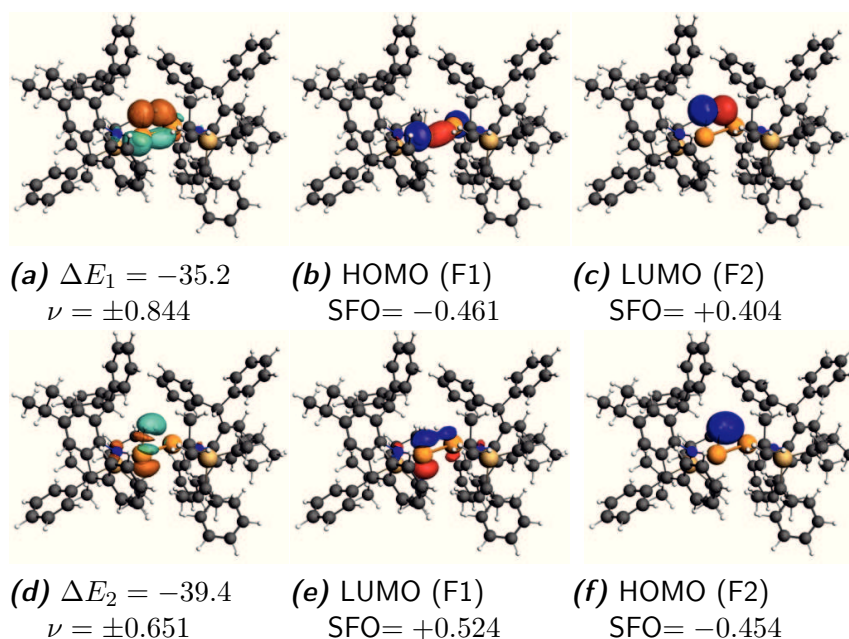
Bei **TS1-2** von  $L^*GeGeL^*$  und  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  haben die Donierung von Elektronendichte aus dem HOMO des Digermins in das LUMO des Wasserstoffs als auch die Donierung von Elektronendichte aus dem HOMO des Wasserstoffs in das LUMO des Digermins die gleiche Größenordnung (Abbildung 69 und 70). Der Energiebeitrag der Donierung in das Digermin beträgt  $-39.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bzw.  $-35.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und für die Donierung in das antibindende Orbital des Wasserstoffs  $-39.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bzw.  $-39.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .



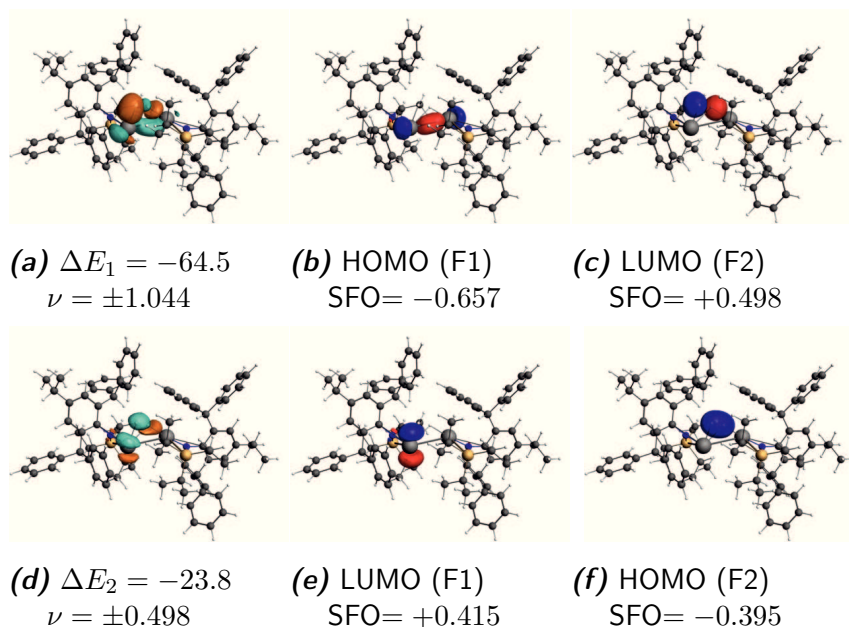
**Abbildung 69.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^*GeGeL^*$  und  $H_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS1-2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

Für  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  ist die Donierung von Elektronendichte aus dem HOMO von  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  der dominante Beitrag zur Orbitalwechselwirkung (Abbildung 71). Der Energiebeitrag beträgt  $-64.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Bei der Donierung von Elektronendichte in das LUMO von  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  beträgt der Orbitalterm  $-23.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Wie aus den EDA-NOCV-Ergebnissen zu sehen ist, liegen die Wechselwirkungsenergien von  $L^*GeGeL^*$  und  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  für den Übergangszustand mit  $-21.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bzw.  $-20.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  nahe beieinander. Die Wechselwirkungsenergie von  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  beträgt  $-30.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Tabelle 34).



**Abbildung 70.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  und  $H_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS1-2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 71.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  und  $H_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS1-2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

**Tabelle 34:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS1-2** der Reaktion von  $L^*GeGeL^*$ ,  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  und  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  mit Wasserstoff. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>, Abstände in Å.

	$L^*GeGeL^*$		$L^\dagger GeGeL^\dagger$		$L^\dagger SnSnL^\dagger$	
$E_{Int}$	-21.4		-20.7		-30.2	
$E_{Disp}$	-4.2		-3.7		-2.0	
$E_{Pauli}$	134.2		125.9		128.0	
$E_{Elstat}$	-62.3	41.15%	-57.1	39.93%	-58.9	37.71%
$E_{Orb}$	-89.1	58.85%	-85.9	60.07%	-97.3	62.29%
$E_{1,L_2E_2 \rightarrow H_2}$	-39.0	43.8%	-35.2	41.0%	-64.5	66.3%
$E_{2,L_2E_2 \leftarrow H_2}$	-39.7	44.6%	-39.4	45.9%	-23.8	24.5%
$E_{rest}$	-10.4	11.7%	-11.3	13.2%	-9.0	9.2%
$E_{Prep,H_2}$	22.7		21.5		34.2	
$E_{Prep,E_2L_2}$	9.6		11.8		14.6	
BDE	-10.9		-12.5		-18.7	
d(H-H)	1.054		1.043		1.158	
d(E-E)	2.802		2.810		3.423	

Die Präparationsenergie ist auch bei  $L^*GeGeL^*$ ,  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  und  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  der ausschlaggebende Faktor für die Höhe der Barriere von **TS1-2**. Für die Germaniumverbindungen beträgt die Präparationsenergie für das Wasserstoffmolekül 22.7 bzw. 21.5 kcal/mol<sup>-1</sup>, während dieser Wert bei  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  bei 34.2 kcal/mol<sup>-1</sup> liegt. Die H-H-Bindungslänge beträgt im Übergangszustand 1.054 Å, 1.043 Å bzw. 1.158 Å. Die Präparationsenergie für die Digermine beträgt 9.6 kcal/mol<sup>-1</sup> bzw. 11.8 kcal/mol<sup>-1</sup> und für das Distannin 14.6 kcal/mol<sup>-1</sup>. Die E-E-Bindung verlängert sich von 2.740 Å (Tabelle 20) auf 2.802 Å für  $L^*GeGeL^*$ , von 2.714 Å (Tabelle 23) auf 2.810 Å für  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  und von 3.111 Å (Tabelle 28) auf 3.423 Å für  $L^\dagger SnSnL^\dagger$ . Die Werte für die Dissoziationsenergien betragen -10.9 kcal/mol<sup>-1</sup>, -12.5 kcal/mol<sup>-1</sup> und -18.7 kcal/mol<sup>-1</sup>. Sie stimmen gut mit den Werten aus dem Reaktionsmechanismus überein (Tabelle 31).

Die Moleküle ohne Aminoliganden haben eine niedrigere Reaktionsbarriere für **TS1-2**. Die Deformationsdichte 1 des Übergangszustands **TS1-2** von MeGeGeMe zeigt die Donierung von Elektronendichte vom HOMO des Wasserstoffs in das LUMO von MeGeGeMe (Abbildung 72). Deformationsdichte 2 zeigt hauptsächlich die Donierung von Elektronendichte aus dem HOMO von MeGeGeMe in das LUMO des Wasserstoffs. Beide Deformationsdichten zusammen tragen -68.0 kcal/mol<sup>-1</sup> zur Wechselwirkungsenergie bei. Zu beachten ist, dass die Orbitalwechselwirkung im Übergangszustand

nicht aus der Struktur D1 mit Mehrfachbindung, sondern aus der Struktur D2 mit einer  $\sigma$ -Bindung zwischen den Germaniumatomen stattfindet.

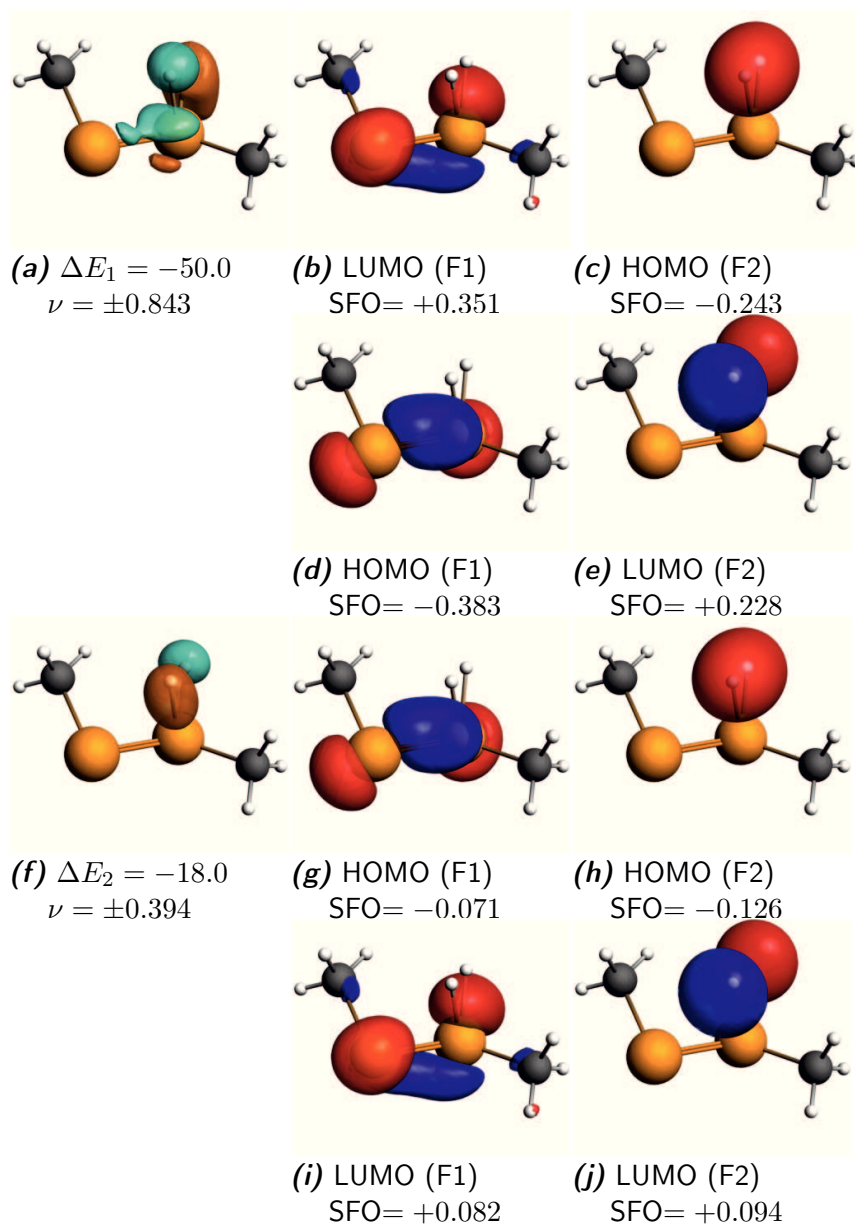
Die Deformationsdichten der Donierung von Elektronendichte aus dem HOMO von Ar'GeGeAr' in das LUMO des Wasserstoffs und die Donierung vom HOMO des Wasserstoffs in das LUMO von Ar'GeGeAr' konnten durch die EDA-NOCV nicht getrennt werden. Deformationsdichte 1 enthält große Anteile an der Donierung vom Wasserstoff in das LUMO von Ar'GeGeAr' sowie Anteile der Donierung von Ar'GeGeAr' in das LUMO des Wasserstoffs (Abbildung 73). Der Energiebeitrag der Deformationsdichten beträgt  $-81.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Auch bei Ar'GeGeAr' findet die Reaktion mit Wasserstoff aus Struktur D2 statt.

Die Ergebnisse der EDA-NOCV zeigen, dass sich die Wechselwirkungsenergie zwischen MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' stark ändert (Tabelle 35). So beträgt sie für MeGeGeMe  $-15.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und für Ar'GeGeAr'  $-26.9 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Der Orbi-

**Tabelle 35:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS1-2** der Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff. Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ , Abstände in Å.

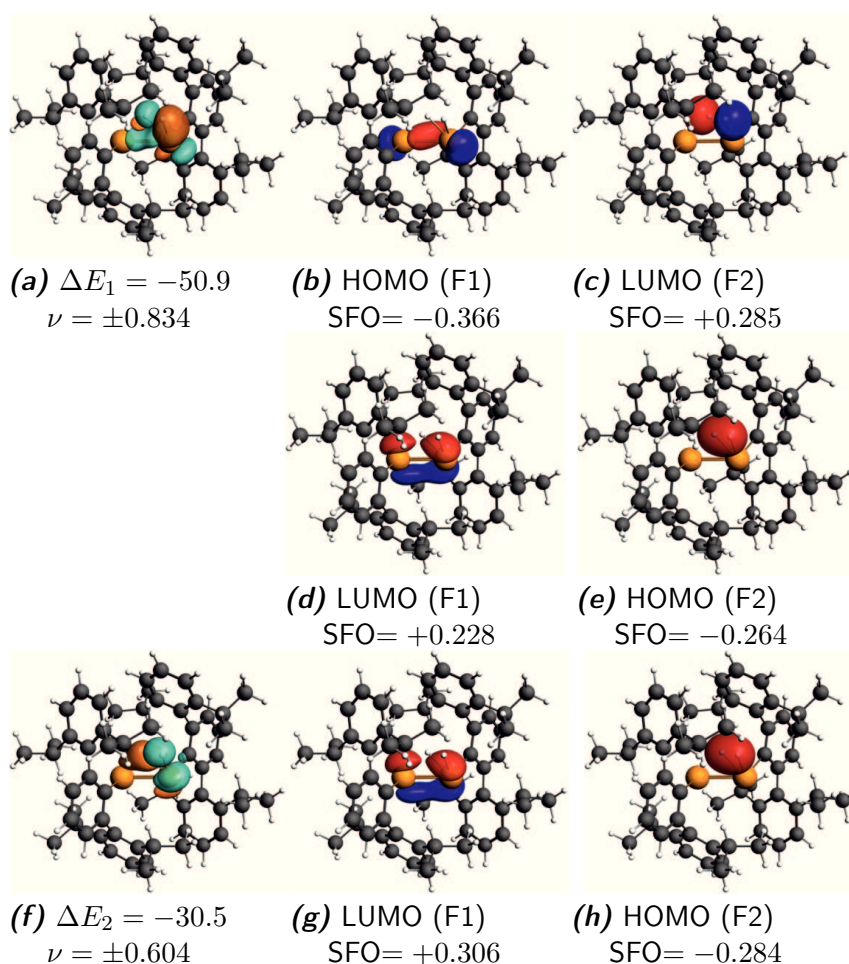
	MeGeGeMe		Ar'GeGeAr'	
$E_{Int}$	-15.5		-26.9	
$E_{Disp}$	-1.5		-2.6	
$E_{Pauli}$	121.7		131.9	
$E_{Elstat}$	-58.4	43.04%	-63.4	40.59%
$E_{Orb}$	-77.3	56.96%	-92.8	59.41%
$E_{1,L_2E_2 \rightarrow H_2}$	-50.0	64.7%	-50.9	54.8%
$E_{2,L_2E_2 \leftarrow H_2}$	-18.0	23.3%	-30.5	54.8%
$E_{rest}$	-9.3	12.0%	-11.4	12.3%
$E_{Prep,H_2}$	9.5		23.0	
$E_{Prep,E_2L_2}$	10.5		14.4	
BDE	-4.6		-10.5	
d(H-H)	0.943		1.057	
d(E-E)	2.498		2.597	

talterm ist mit  $-77.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bei MeGeGeMe kleiner als bei Ar'GeGeAr' mit  $-92.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Dies zeigt sich auch an den zuordenbaren Deformationsdichten. Im Gegensatz zu Ar'GeGeAr' ist bei MeGeGeMe die Präparationsenergie wesentlich geringer. Der H-H-Abstand beträgt bei MeGeGeMe  $0.943 \text{ Å}$  während er in Ar'GeGeAr' bei  $1.057 \text{ Å}$  liegt.



**Abbildung 72.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten MeGeGeMe und H<sub>2</sub> in der Struktur des Übergangszustandes **TS1-2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .





**Abbildung 73.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS1-2**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

Da in **TS1-2** das HOMO von MeGeGeMe eine  $\sigma$ -Bindung beschreibt, wird die Reaktion von der D2 Struktur aus eingeleitet. Deshalb muss der Ge–Ge-Abstand relativ zu Struktur D2 betrachtet werden. Diese Struktur ist für MeGeGeMe kein Minimum auf der Potentialhyperfläche. Im Gegensatz ist diese Struktur für Ar'GeGeAr' ein lokales Minimum, welches 4.4 kcal/mol<sup>-1</sup> über der Struktur **D1-planar** liegt (vergleiche Tabelle 17). Der Ge–Ge-Abstand sinkt bei MeGeGeMe von 2.697 Å auf 2.498 Å und bei Ar'GeGeAr' von 2.716 Å auf 2.597 Å. Die Präparationsenergien für **TS1-2** liegen für MeGeGeMe bei 20.0 kcal/mol<sup>-1</sup> und für Ar'GeGeAr' bei 37.4 kcal/mol<sup>-1</sup>. Bei MeGeGeMe macht die Präparationsenergie von der Mehrfachbindungsstruktur D1 zu Struktur D2 mit Änderungen in der Struktur nur 9.5 kcal/mol<sup>-1</sup> aus, während dieser Wert bei Ar'GeGeAr' 23.0 kcal/mol<sup>-1</sup> beträgt.

Im Vergleich zu Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> liegt die Bindungsdissoziationsenergie bei MeGeGeMe 9.8 kcal/mol<sup>-1</sup> niedriger. Hauptsächlich ist hierfür die unterschiedliche Präparationsenergie verantwortlich, welche bei Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> 11.2 kcal/mol<sup>-1</sup> höher ist als bei MeGeGeMe, obwohl Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> im Grundzustand schon die Struktur D2 aufweist. Die Präparationsenergie für LEEL liegt für MeGeGeMe ebenfalls niedriger als für Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub>, obwohl die Bindungsverkürzung für MeGeGeMe 0.943 Å beträgt und sich die Bindung in Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> um 0.076 Å verlängert. Jedoch beträgt die Verlängerung der H–H-Bindung im Übergangszustand bei MeGeGeMe 0.193 Å und bei Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> 0.305 Å.

Für Ar'GeGeAr' ist die Wechselwirkungsenergie –10.0 kcal/mol<sup>-1</sup> größer als bei Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub>, die Bindungsdissoziationsenergie jedoch 3.9 kcal/mol<sup>-1</sup> höher. Der Grund hierfür ist die um 1.3 kcal/mol<sup>-1</sup> höhere Präparationsenergie der Germaniumverbindung und die 4.9 kcal/mol<sup>-1</sup> höhere Präparationsenergie des Wasserstoffs. Ar'GeGeAr' reagiert nicht aus der energetisch niedrig liegender Struktur **D1-planar** sondern aus der 4.4 kcal/mol<sup>-1</sup> höher liegenden Struktur **D2-senkrecht**.

### 4.7 EDA-NOCV von TS3-6+7

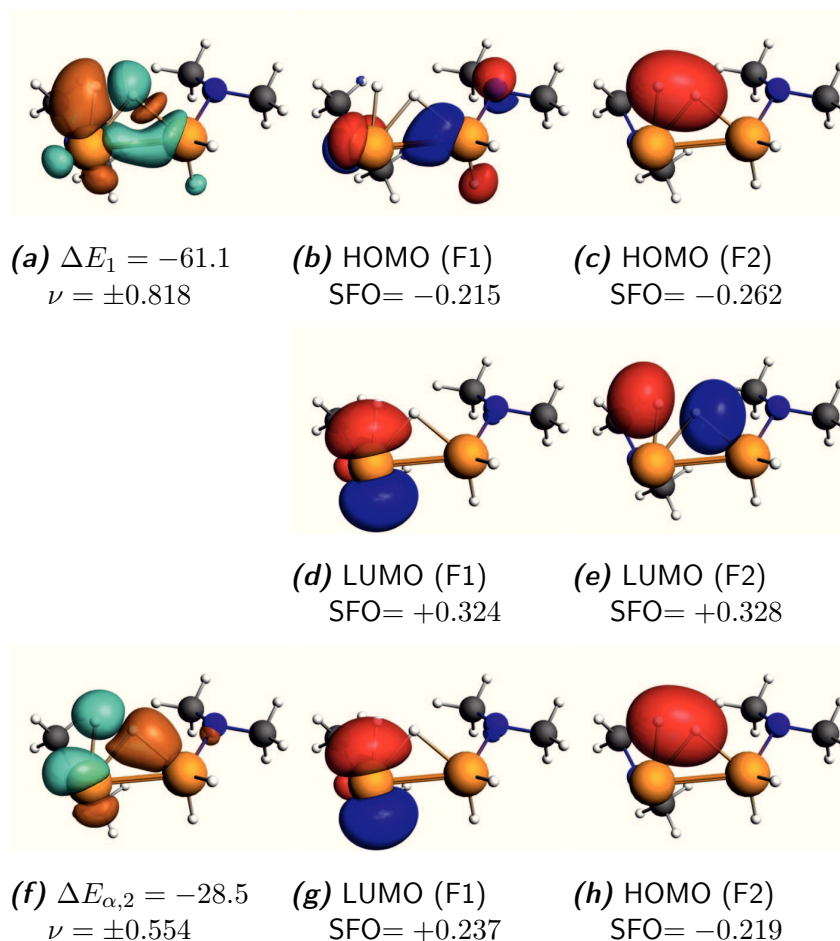
Die EDA-NOCV Analyse des Übergangszustands **TS3-6+7** der Reaktion von Wasserstoff mit Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> ergibt zwei dominante Deformationsdichten, wobei die erste Deformationsdichte sowohl die Donierung von Elektronendichte vom HOMO von

$\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  in das LUMO von Wasserstoff als auch die Donierung von Elektronendichte vom Wasserstoff in das HOMO von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  beschreibt (Abbildung 74). Die zweite Deformationsdichte beschreibt die Donierung vom HOMO des Wasserstoffs in das LUMO von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$ . Zu erkennen ist, dass die Donierung von Elektronendichte aus dem HOMO des Wasserstoffs in das LUMO von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  in ein leeres p-Orbital am Germanium erfolgt. Um dies zu ermöglichen, ist der  $\text{NMe}_2$ -Ligand um  $90^\circ$  gedreht. Dadurch wird die Donierung von Elektronendichte aus dem Liganden in das leere p-Orbital am Germanium verringert und Elektronendichte in den Bereich der Ge–Ge- $\sigma$ -Bindung doniert. Des Weiteren wird Elektronendichte aus dem HOMO von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  in das LUMO von Wasserstoff doniert. Dies führt zu einer Schwächung der Ge–Ge-Bindung. Zu sehen ist der Aufbau der Ge–H-Bindung unter Verringerung von Elektronendichte im Bindungsbereich der Ge–Ge-Bindung. Durch diese Donierung kann nun durch das freie Elektronenpaar Elektronendichte in das Orbital der Ge–Ge- $\sigma$ -Bindung doniert werden. Somit führt die Ge–H-Bindungsbildung zum Bruch der Ge–Ge-Bindung. Die Wechselwirkungsenergie beträgt  $-23.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und die Bindungsdissoziationsenergie  $-23.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

**Tabelle 36:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS3-6+7** der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  mit Wasserstoff. Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ , Abstände in Å.

	$\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$		$\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$		$\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$	
$E_{\text{Int}}$	−26.9		−23.5		−27.1	
$E_{\text{Disp}}$	−1.6		−2.0		−2.0	
$E_{\text{Pauli}}$	168.5		149.3		151.6	
$E_{\text{Elstat}}$	−73.4	37.87%	−69.1	40.46%	−65.2	36.92%
$E_{\text{Orb}}$	−120.4	62.13%	−101.7	59.54%	−111.4	63.08%
$E_{1,L_2H_2E_2 \rightarrow H_2}$	−60.5	50.2%	−61.1	60.1%	−86.1	77.3%
$E_{2,L_2H_2E_2 \leftarrow H_2}$	−46.1	38.3%	−28.5	28.0%	−16.6	14.9%
$E_{\text{rest}}$	−13.8	11.5%	−12.1	11.9%	−8.7	7.8%
$E_{\text{Prep},H_2}$	34.8		25.8		30.1	
$E_{\text{Prep},E_2L_2H_2}$	5.7		21.4		22.7	
d(H–H)	1.163		1.083		1.121	
d(E–E)	2.363		2.693		3.179	
BDE	−13.6		−23.7		−25.7	

Bei einer genaueren Betrachtung fällt auf, dass sich bei  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SiSiNMe}_2$  das Wasserstoffmolekül dem unterkoordinierten Siliziumatom nähert, während bei



**Abbildung 74.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeNMe}_2$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-6-7**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

$\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SnSnNMe}_2$  die Annäherung an die E–E-Bindung stattfindet. Die Deformationsdichten sind im Anhang gezeigt (Abschnitt 8.3).

Der unterschiedliche Reaktionsverlauf zeigt sich auch in der H–H-Bindungslänge im Übergangszustand. Diese verkürzt sich von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SiSiNMe}_2$  mit 1.163 Å auf 1.083 Å für  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  und steigt auf für  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SnSnNMe}_2$  auf 1.121 Å an. Die Präparationsenergie von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{EENMe}_2$  steigt von 5.7 kcal/mol<sup>−1</sup> für  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SiSiNMe}_2$  auf 21.4 kcal/mol<sup>−1</sup> für  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  und weiter auf 22.7 kcal/mol<sup>−1</sup> für  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SnSnNMe}_2$ . Die Wechselwirkungsenergie von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  hat den niedrigsten Wert aller untersuchten Systeme  $\text{Me}_2\text{NEENMe}_2$ . Die Bindungsdissoziationsenergie beträgt −13.6 kcal/mol<sup>−1</sup> für  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ , −23.7 kcal/mol<sup>−1</sup> für  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  und −25.7 kcal/mol<sup>−1</sup> für  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ .

**Tabelle 37:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS3-6+7** der Reaktion von  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$ ,  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$  und  $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$  mit Wasserstoff. Energien in kcal/mol<sup>−1</sup>, Abstände in Å.

	$\text{L}^*\text{GeGeL}^*$		$\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$		$\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$	
$E_{Int}$	−22.6		−19.7		−24.4	
$E_{Disp}$	−3.2		−3.6		−2.6	
$E_{Pauli}$	154.0		155.9		166.9	
$E_{Elstat}$	−68.8	39.65%	−67.6	39.30%	−67.3	35.67%
$E_{Orb}$	−104.7	60.35%	−104.4	60.70%	−121.4	64.33%
$E_{1,L_2E_2\rightarrow H_2}$	−66.5	63.5%	−70.7	67.7%	−96.7	79.7%
$E_{2,L_2E_2\leftarrow H_2}$	−27.6	26.4%	−22.7	21.7%	−16.6	13.7%
$E_{rest}$	−10.6	10.1%	−11.0	10.5%	−8.1	6.7%
$E_{Prep,H_2}$	26.2		23.3		33.5	
$E_{Prep,E_2L_2H_2}$	10.1		2.6		2.9	
d(H–H)	1.087		1.060		1.151	
d(E–E)	2.755		2.818		3.333	
BDE	−13.7		−6.1		−12.0	

Für die Reaktion von  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$ ,  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$  und  $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$  liegen die Wechselwirkungsenergien bei −22.6 kcal/mol<sup>−1</sup>, −19.7 kcal/mol<sup>−1</sup> und −24.4 kcal/mol<sup>−1</sup>. Dies führt mit den Präparationsenergien zu Bindungsdissoziationsenergien von −13.7 kcal/mol<sup>−1</sup>, −6.1 kcal/mol<sup>−1</sup> und −12.0 kcal/mol<sup>−1</sup>. Somit trägt die geringere Präparationsenergie in  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$  im Vergleich zu  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$  dazu bei, dass die Barriere für  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$  niedriger als für  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$  ist.

Für  $\text{MeGeGeMe}$  und  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  betragen die Bindungsdissoziationsenergien −7.0 kcal/mol<sup>−1</sup> und −11.9 kcal/mol<sup>−1</sup> (Tabelle 38).

**Tabelle 38:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS3-6+7** der Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>, Abstände in Å.

	MeGeGeMe		Ar'GeGeAr'	
$E_{Int}$	-30.4		-32.0	
$E_{Disp}$	-1.4		-1.8	
$E_{Pauli}$	178.7		201.1	
$E_{Elstat}$	-85.7	41.24%	-95.1	41.12%
$E_{Orb}$	-122.1	58.76%	-136.2	58.88%
$E_{1,L_2E_2 \rightarrow H_2}$	-81.7	66.9%	-60.5	44.4%
$E_{2,L_2E_2 \leftarrow H_2}$	-29.5	24.2%	-46.1	33.8%
$E_{rest}$	-10.9	8.9%	-29.6	21.7%
$E_{Prep,H_2}$	35.2		43.1	
$E_{Prep,E_2L_2H_2}$	2.2		0.8	
d(H-H)	1.167		1.236	
d(E-E)	2.624		2.576	
BDE	-7.0		-11.9	

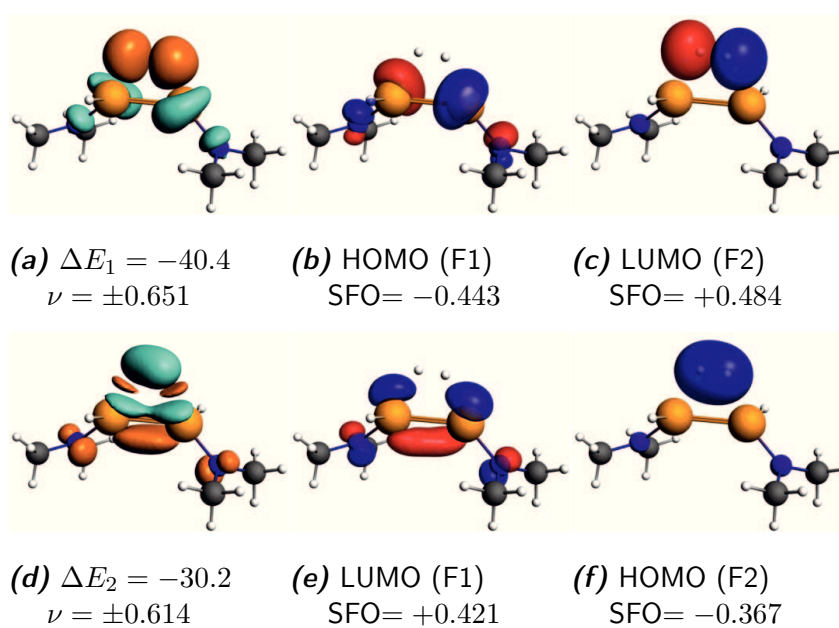
Die höhere Präparationsenergie in Ar'GeGeAr' trägt dazu bei, dass die BDE höher ist als bei MeGeGeMe. Für die Deformationsdichten sowie weitere Ergebnisse der EDA-NOCV-Analyse von Me<sub>2</sub>NSiSiNMe<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>NSnSnNMe<sub>2</sub>, L\*GeGeL\*, L<sup>†</sup>GeGeL<sup>†</sup>, L<sup>†</sup>SnSnL<sup>†</sup>, MeGeGeMe und L\*GeGeL\* sei auf den Anhang verwiesen (Abschnitt 8.3).

## 4.8 EDA-NOCV von TS4-5

Die Donierung von Elektronendichte erfolgt im Übergangszustand **TS4-5** zum einen aus dem HOMO von Me<sub>2</sub>NHGeGeHNMe<sub>2</sub>, welches die (+/-)-Kombination der freien Elektronenpaare am Germanium beschreibt, in das LUMO des Wasserstoffs. Diese Donierung macht -40.4 kcal/mol<sup>-1</sup> der Orbitalenergie aus, es werden 0.65 Elektronen doniert. Die Donierung des Wasserstoffs in das LUMO von Me<sub>2</sub>NHGeGeHNMe<sub>2</sub> trägt zu -30.2 kcal/mol<sup>-1</sup> zum Orbitalterm bei, es werden 0.61 Elektronen doniert. Das LUMO von Me<sub>2</sub>NHGeGeHNMe<sub>2</sub> stellt ein  $\pi$ -bindendes Orbital dar (Abbildung 75).

Die Wechselwirkungsenergie liegt bei -25.0 kcal/mol<sup>-1</sup>. Durch die Präparationsenergie von Wasserstoff in Höhe von 25.3 kcal/mol<sup>-1</sup> und von Me<sub>2</sub>NHGeGeHNMe<sub>2</sub> in Höhe von 24.0 kcal/mol<sup>-1</sup> beträgt die Bindungsdissoziationsenergie -24.2 kcal/mol<sup>-1</sup>.

Im Vergleich zu Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub>, ist bei Me<sub>2</sub>NSiSiNMe<sub>2</sub> die Wechselwirkungsenergie mit -23.2 kcal/mol<sup>-1</sup> geringer und bei Me<sub>2</sub>NSnSnNMe<sub>2</sub> mit -31.5 kcal/mol<sup>-1</sup> größer.



**Abbildung 75.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NHGeGeHNMe}_2$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS4-5**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

**Tabelle 39:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS4-5** der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  mit Wasserstoff. Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ , Abstände in Å.

	$\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$		$\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$		$\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$	
$E_{Int}$	−23.2		−25.0		−31.5	
$E_{Disp}$	−1.2		−0.8		−0.9	
$E_{Pauli}$	79.5		107.9		116.3	
$E_{Elstat}$	−38.4	37.83%	−52.4	39.67%	−54.6	37.17%
$E_{Orb}$	−63.1	62.17%	−79.7	60.33%	−92.3	62.83%
$E_{1,L_2H_2E_2 \rightarrow H_2}$	−29.2	46.3%	−40.4	50.7%	−52.2	56.6%
$E_{2,L_2H_2E_2 \leftarrow H_2}$	−27.3	43.3%	−30.2	37.9%	−30.6	33.2%
$E_{rest}$	−6.6	10.5%	−9.1	11.4%	−9.5	10.3%
$E_{Prep,H_2}$	14.4		25.3		38.0	
$E_{Prep,E_2L_2H_2}$	16.6		24.0		26.1	
BDE	−7.8		−24.2		−32.6	
d(H–H)	0.968		1.073		1.191	
d(E–E)	2.297		2.465		2.931	

Dabei nimmt der Anteil der Donierung aus dem HOMO von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{EENMe}_2$  in das LUMO des Wasserstoffs zu, was auch dem Trend der Elektronegativität entspricht. Der H–H-Abstand nimmt in dieser Reihe von 0.968 Å auf 1.191 Å zu, wodurch auch dessen Präparationsenergie von 14.4  $\text{kcal/mol}^{-1}$  auf 38.0  $\text{kcal/mol}^{-1}$  ansteigt. Die Präparationsenergie von  $\text{Me}_2\text{NHEEHNMe}_2$  steigt von E=Si bis E=Sn von 16.6  $\text{kcal/mol}^{-1}$  auf 26.1  $\text{kcal/mol}^{-1}$  an. Dieser Anstieg von Präparationsenergie ist stärker als die Zunahme an Wechselwirkungsenergie. Dies hat zur Folge, dass die Bindungsdissoziationsenergie von −7.8  $\text{kcal/mol}^{-1}$  für  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  auf −24.2  $\text{kcal/mol}^{-1}$  für  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  auf −32.6  $\text{kcal/mol}^{-1}$  für  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  zunimmt.

Die EDA-NOCV Ergebnisse von **TS4-5** für  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$ ,  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$  und  $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$  zeigen, dass die Übergangszustände aller drei Verbindungen eine geringere Wechselwirkungsenergie haben als ihre mit  $\text{NMe}_2$  substituierten Testsysteme (Tabelle 40). Durch die Präparationsenergien liegen die Bindungsdissoziationsenergien mit −22.5  $\text{kcal/mol}^{-1}$  und −26.5  $\text{kcal/mol}^{-1}$  nahe an der Bindungsdissoziationsenergie von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  mit −24.2  $\text{kcal/mol}^{-1}$ . Die Bindungsdissoziationsenergie bei **TS4-5** hat für  $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$  sowie  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  mit −32.6  $\text{kcal/mol}^{-1}$  den gleichen Wert.

Die Wechselwirkungsenergie von  $\text{MeGeGeMe}$  liegt unterhalb der Wechselwirkungsenergie von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  während sie für  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  den höchsten Wert der



**Tabelle 40:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS4-5** der Reaktion von  $L^*GeGeL^*$ ,  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  und  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  mit Wasserstoff. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>, Abstände in Å.

	$L^*GeGeL^*$		$L^\dagger GeGeL^\dagger$		$L^\dagger SnSnL^\dagger$	
$E_{Int}$	-21.5		-17.7		-30.5	
$E_{Disp}$	-2.0		-1.7		-3.6	
$E_{Pauli}$	100.8		101.8		132.3	
$E_{Elstat}$	-47.9	39.78%	-44.3	37.61%	-52.7	33.12%
$E_{Orb}$	-72.5	60.22%	-73.5	62.39%	-106.4	66.88%
$E_{1,L_2E_2 \rightarrow H_2}$	-31.7	43.7%	-43.9	59.7%	-81.7	76.8%
$E_{2,L_2E_2 \leftarrow H_2}$	-31.7	43.7%	-21.2	28.8%	-16.4	15.4%
$E_{rest}$	-9.1	12.6%	-8.4	11.4%	-8.3	7.8%
$E_{Prep,H_2}$	17.8		15.1		31.9	
$E_{Prep,E_2L_2H_2}$	26.3		29.0		31.2	
BDE	-22.5		-26.5		-32.6	
d(H-H)	1.009		0.983		1.138	
d(E-E)	2.484		2.596		2.971	

hier untersuchten Verbindungen aufweist (Tabelle 41). Die Präparationsenergie für Wasserstoff in **TS3-5**+6 bei der Reaktion mit  $Ar'GeGeAr'$  ist mit 44.0 kcal/mol<sup>-1</sup> sehr hoch. Mit der Präparationsenergie ergeben sich Bindungsdissoziationsenergien von -25.4 kcal/mol<sup>-1</sup> für  $MeGeGeMe$  und -18.6 kcal/mol<sup>-1</sup> für  $Ar'GeGeAr'$ .

**Tabelle 41:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS4-5** der Reaktion von  $MeGeGeMe$  und  $Ar'GeGeAr'$  mit Wasserstoff. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>, Abstände in Å.

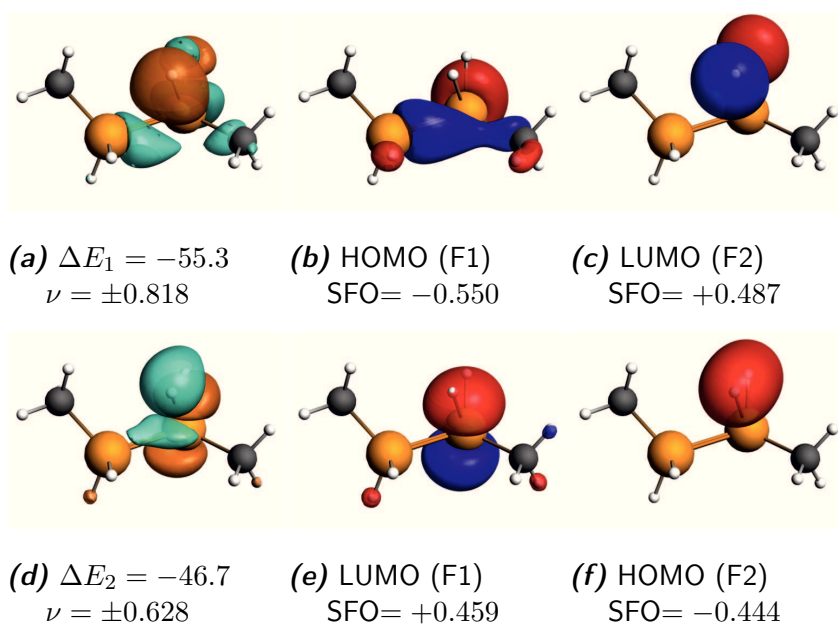
	$MeGeGeMe$		$Ar'GeGeAr'$	
$E_{Int}$	-16.6		-33.1	
$E_{Disp}$	-1.8		-1.8	
$E_{Pauli}$	69.3		191.2	
$E_{Elstat}$	-34.4	40.86%	-96.3	43.26%
$E_{Orb}$	-49.8	59.14%	-126.3	56.74%
$E_{1,L_2E_2 \rightarrow H_2}$	-21.6	43.4%	-63.7	50.4%
$E_{2,L_2E_2 \leftarrow H_2}$	-22.0	44.2%	-51.0	50.4%
$E_{rest}$	-6.2	12.4%	-11.6	9.2%
$E_{Prep,H_2}$	9.2		44.0	
$E_{Prep,E_2L_2H_2}$	32.8		7.6	
BDE	-25.4		-18.6	
d(H-H)	0.920		1.244	
d(E-E)	2.431		2.440	

Weitere Deformationsdichten und Ergebnisse von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ ,  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$ ,  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$ ,  $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$ ,  $\text{MeGeGeMe}$  und  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$  mit Wasserstoff sind im Anhang gezeigt (Abschnitt 8.4)

## 4.9 EDA-NOCV von TS3-5

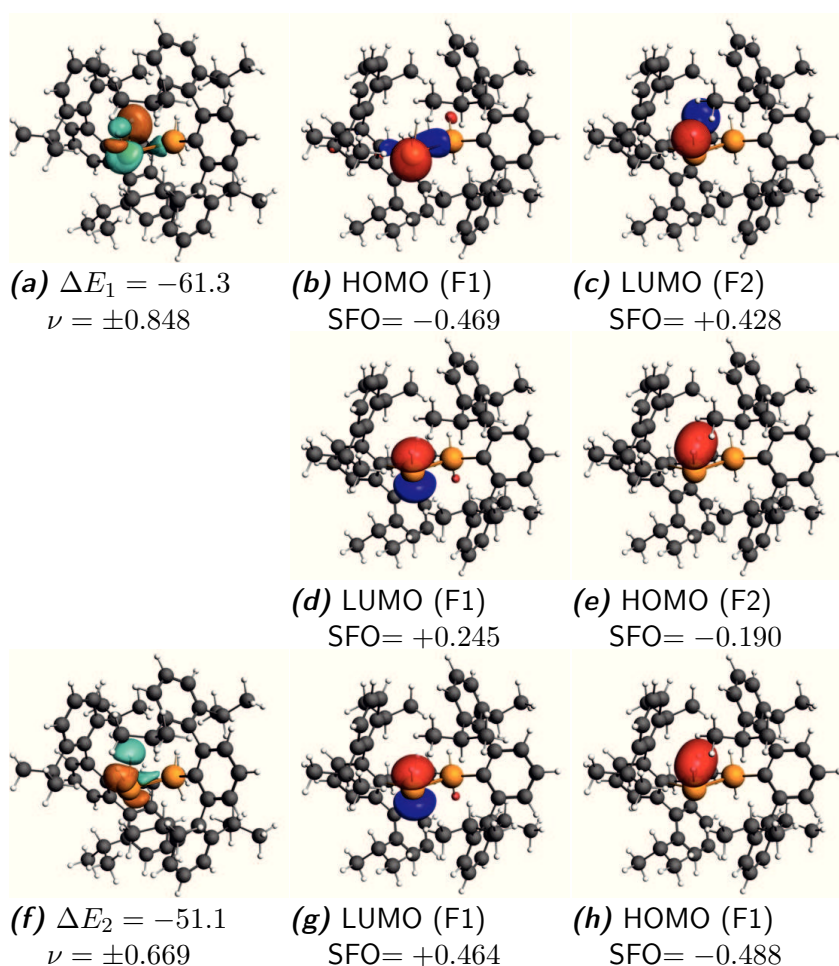
Die Reaktion von  $\text{MeGeGeMe}$  und  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  weist den Übergangszustand **TS3-5** auf, welcher bei den aminosubstituierten Molekülen nicht vorkommt. Durch die EDA-NOCV kann versucht werden, zu erklären, warum dies der Fall ist.

Die durch die EDA-NOCV Analyse erhaltenen Deformationsdichten zeigen die Donierung von Elektronendichte vom HOMO von  $\text{MeH}_2\text{GeGeMe}$  in das LUMO des Wasserstoffs und die Donierung des HOMO des Wasserstoffs in das LUMO von  $\text{MeH}_2\text{GeGeMe}$  (Abbildung 76). Dabei hat die erste Donierung einen Energiebeitrag von  $-55.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$ , die zweite Donierung weist einen Energiebeitrag von  $-46.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  auf.



**Abbildung 76.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{MeH}_2\text{GeGeMe}$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-5**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisnen Bereich in den orangenen Bereich verschoben. Energien in  $\text{kcal/mol}$ . Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

Die Wechselwirkungsenergie beträgt für  $\text{MeGeGeMe}$   $-35.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und für  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$   $-32.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Tabelle 42). Der Orbitalterm setzt sich aus zwei



**Abbildung 77.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ar}'\text{H}_2\text{GeGeAr}'$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-5**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

Hauptbestandteilen zusammen: Zum einen aus der Donierung in das LUMO des Wasserstoffmoleküls, welche bei MeGeGeMe  $-55.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und bei Ar'GeGeAr'  $-61.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  ausmacht, und zum anderen aus der Donierung in das HOMO des Germaniumfragments, welche  $-46.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bzw.  $-51.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  beträgt (Abbildung 77). Der relative Anteil beider Donierungen bleibt beim Übergang von den Methyl- zu den Ar'-gruppen bestehen. Die Präparationsenergie für das Wasserstoffmolekül beträgt bei MeGeGeMe  $40.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und bei Ar'GeGeAr'  $42.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Der H–H-Abstand liegt bei beiden Reaktionen bei etwa  $1.2 \text{ \AA}$ . Die Präparationsenergie von MeH<sub>2</sub>GeGeMe und Ar'H<sub>2</sub>GeGeAr' ist mit  $3.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  bzw.  $7.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$  vergleichsweise gering.

**Tabelle 42:** EDA-NOCV Ergebnisse von **TS3-5** der Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff. Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ , Abstände in  $\text{\AA}$ .

	MeGeGeMe		Ar'GeGeAr'	
$E_{Int}$	−35.2		−32.5	
$E_{Disp}$	−1.1		−1.8	
$E_{Pauli}$	163.7		187.6	
$E_{Elstat}$	−85.9	43.41%	−94.3	43.22%
$E_{Orb}$	−112.0	56.59%	−123.9	56.78%
$E_1$	−55.3	49.4%	−61.3	49.5%
$E_2$	−46.7	41.7%	−51.1	41.2%
$E_{rest}$	−10.0	8.9%	−11.5	9.3%
$E_{Prep,H_2}$	40.6		42.1	
$E_{Prep,E_2L_2H_2}$	3.3		7.4	
BDE	−8.7		−16.9	
d(H–H)	1.214		1.227	
d(E–E)	2.472		2.446	

Der Übergangszustand **TS3-5** hat große Ähnlichkeit mit **TS3-6+7**. Der Referenzzustand des unterkoordinierten Germaniums ist in Intermediat 3 ein Triplett. Es bildet je eine *electron-sharing* zu seinem Nachbargermaniumatom und zum Liganden. Nach **TS3-6+7** ist der Referenzzustand dieses Atoms für **IM7** weiterhin ein Triplettzustand mit einem doppelt besetzten Orbital und einem leeren p-Orbital. Nach **TS3-5** ist der Referenzzustand ein Quintett-Zustand mit zwei *electron-sharing* Bindungen zu den Wasserstoffatomen, einer zum zweiten Germanium und einem vierten zum Liganden. Dafür muss MeH<sub>2</sub>GeGeMe vom Singulett- in den Triplettzustand angeregt werden.

Diese Anregung benötigt für  $\text{MeH}_2\text{GeGeMe}$   $17.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und für  $\text{Ar}'\text{H}_2\text{GeGeAr}'$   $16.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Durch diese Anregung kann auch erklärt werden, warum dieser Übergangszustand nicht für  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  gefunden wird. Bei  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  wird durch die Donierung von Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Übergang in der Triplettzustand von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  erschwert. Von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  läuft die Reaktion nur unter Erhalt der Donor-Akzeptor-Bindung ab. Die Anregungsenergie von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  in den Triplettzustand beträgt  $25.4 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Deshalb ist **TS3-6+7** für  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  möglich, **TS3-5** jedoch nicht.

## 4.10 Zusammenfassung

Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus von  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ ,  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$ ,  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$ ,  $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$ ,  $\text{MeGeGeMe}$  und  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  mit Wasserstoff kann die unterschiedliche Reaktivität dieser Verbindungen erklärt werden. Für  $\text{MeGeGeMe}$  und  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  besteht nach der ersten Hydrierung über **TS1-2** mit **TS3-5** eine Möglichkeit, das zweifach hydrierte Intermediat **IM5** zu erreichen. Aufgrund seiner geringen Höhe ist **TS3-5** dabei leicht zu überwinden. Nach der ersten Hydrierung ist für die aminosubstituierten Systeme eine zweite Hydrierung zu **IM5** aufgrund der Höhe des Übergangszustands **TS4-5** nicht möglich. Bei höheren Temperaturen besteht die Möglichkeit, über **TS3-6+7** zu den Intermediaten **IM6** und **IM7** zu gelangen. Somit findet eine zweite Hydrierung nur unter Bindungsbruch der E-E-Bindung statt. Der Weg über **TS3-5** ist aufgrund der Donierung von Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs in das leere Orbital am Gruppe-14 Atom nicht möglich.

Die EDA-NOCV Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkung der untersuchten Systeme mit Wasserstoff auf die Donierung von Elektronendichte vom Wasserstoff in leere Orbitale von LEEL und die Donierung von Elektronendichte von LEEL in das antibindende  $\sigma$ -Orbital der H-H-Bindung zurückzuführen ist. Dadurch kann die Reaktivität der Ditetreline hauptsächlich auf den geringen HOMO-LUMO Abstand zurückgeführt werden. Für die Höhe des Übergangszustands ist die Präparationsenergie der beteiligten Edukte entscheidend. Je geringer diese ist, desto schneller läuft die Reaktion ab. Mit kleineren E-E-Abständen sinkt im allgemeinen die Präparationsenergie für den Wasserstoff.







## 5 Ringschlusskondensationspolymerisation von Guanidin mit Triaminen

Guanidine kommen in der Natur als Ringe vor und zeigen antimykotische sowie antibakterielle Eigenschaften.<sup>[175]</sup> Sie sind Kandidaten für die Entwicklung neuer Antibiotika sowie Calciumkanalblocker und werden als Liganden und Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese verwendet.<sup>[176–178]</sup>

Auch Guanidineinheiten in Polymeren besitzen antimykotische und antibakterielle Eigenschaften und werden deshalb in Textilien und Plastik verwendet. Weitere Vorteile für ihre Anwendung sind die hohe Wasserlöslichkeit und die geringe Toxizität.<sup>[179]</sup> Die Guanidineinheiten in diesen Polymeren sind linear. Für weitere Anwendungsgebiete sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[180]</sup>

### 5.1 Einleitung und Nomenklatur

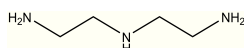
In der Arbeitsgruppe von S. Agarwal wurde die Reaktion von Guanidin und verschiedenen Kettenförmigen Triaminen durchgeführt (Abbildung 78). Diese wurden bei Raumdruck und Temperaturen von  $T=150\text{ °C}$  ohne die Verwendung von Lösungsmitteln durchgeführt. Ab einer Temperatur von  $100\text{ °C}$  konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden, was auf die Entstehung von Ammoniak zurückgeführt wurde. Neben den erwarteten Kettenprodukten entstanden auch Phantompolymere, welche eine zyklische Wiederholeinheit aufweisen.<sup>[181,182]</sup> Vorarbeiten für diesen Themenkomplex wurden von M. C. Schwarzer während seiner Doktorarbeit durchgeführt.<sup>[183]</sup>

Die Benennung der einzelnen Moleküle erfolgt ausgehend von den verwendeten Aminen (Abbildung 79). Anhand der Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen den Aminogruppen wird das Amin bezeichnet. So bezeichnet zum Beispiel **22** Diethylentriamin, **23** Ethylen-Propylen-Triamin, **33** Diethylentriamin und **34** Propylen-Butylen-Triamin.

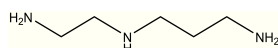


**Abbildung 78.** Edukte der Polykondensationsreaktion.

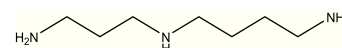
Die Reaktionsprodukte werden nach dem Reaktionsmechanismus aus der Doktorarbeit von M. Schwarzer<sup>[183]</sup> benannt. Lineare Moleküle und Polymere werden nach dem Schema **4<sub>n</sub>-op** bezeichnet, wobei **op** für das verwendete Triamin und **n** für die Anzahl an Wiederholeinheiten steht. Für Moleküle mit Heterozyklus wird die Bezeichnung **6<sub>n</sub>-op-qR** verwendet, wobei **q** die Ringgröße des Zyklus bezeichnet. Dieser Teil kann bei Triaminen mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen zwischen den Aminoheiten wegfallen, da sich bei symmetrischen Triaminen nur eine Ringgröße ausbilden kann.



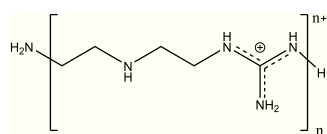
**(a) 22**



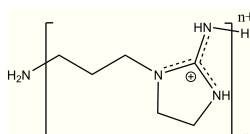
**(b) 23**



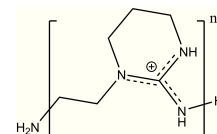
**(c) 34**



**(d) 4<sub>n</sub>-22**



**(e) 6<sub>n</sub>-23-5R**



**(f) 6<sub>n</sub>-23-6R**

**Abbildung 79.** Beispiele für die Benennung der Polyguanidine.

Bei der in der Arbeitsgruppe von S. Agarwal durchgeführten Untersuchungen führte die Reaktion von Guanidinsalzen mit Diethylentriamin (**22**) zum Oligomerprodukt **6<sub>n</sub>-22** ( $n=2-10$ ) mit Heterozyklus. Durch den Austausch der Anionen ändert sich das Reaktionsprodukt nicht.

Die Reaktion von Guanidin mit Dipropyldiamin (**33**) führt nicht zum sechsgliedrigen Heterozyklus **6<sub>n</sub>-33** sondern zum linearen Produkt **4<sub>2-6</sub>-33** mit zwei bis sechs Wiederholeinheiten.

Für die Reaktion von Guanidin mit Ethylen-Propylen-Triamin (**23**) entsteht der fünf-gliedrige Heterozyklus **6<sub>n</sub>-23-5R**. Es werden Oligomere bis n=3 erhalten, wobei das Hauptprodukt Oligomere mit n=2 sind. Das Oligomer mit einem sechsgliedrigen Heterozyklus **6<sub>n</sub>-23-6R** sowie die linearen Oligomere **4<sub>n</sub>-23** konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei der Reaktion von Propylen-Butylen-Triamin mit Guanidin konnte erstmals der sechsgliedrige Heterozyklus **6<sub>n</sub>-23-5R** synthetisiert werden.

## 5.2 Methoden

Die Berechnungen der elektronischen Energie E sowie die Strukturoptimierungen erfolgten mit Gaussian 09c,<sup>[156]</sup> dem darin enthaltenen Berny Algorithmus<sup>[157,158]</sup> in Verbindung mit den von Turbomole 6.6<sup>[159]</sup> berechneten Energien und Gradienten. Verwendet wurde das Becke Austauschfunktional und Perdews Korrelationsfunktional BP86<sup>[40,41]</sup> mit den def2-SVP<sup>[160]</sup> und def2-TZVPP<sup>[161]</sup> Basissätzen von Ahlrichs sowie die RI Näherung und den zugehörigen Hilfsbasen.<sup>[162–165]</sup>

Die Charakterisierung der stationären Punkte sowie die thermischen Korrekturen wurden durch die Berechnung der Hessematrix vorgenommen.<sup>[166–168]</sup> Dafür wurde zur Berechnung der freien Gibbs-Energie G die Temperatur 298.15 K und den Druck 0.1013 MPa verwendet.

Die Dispersionseffekte wurden mit Grimmes Dispersionskorrektur D3 mit Becke-Johnson Dämpfung erfasst.<sup>[51,54,60–62]</sup>

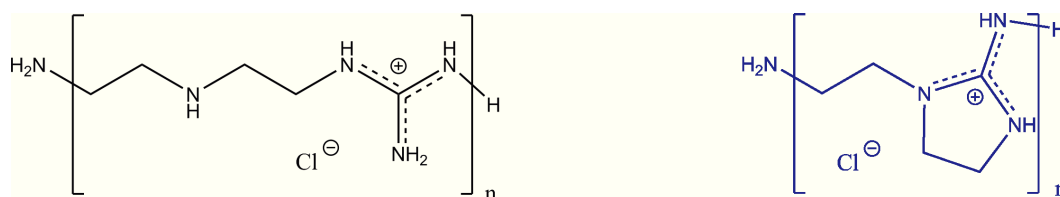
## 5.3 Die Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Diethylentriamin.

Um die relative Stabilität der Reaktionsprodukte der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Diethylentriamin zu untersuchen, wurden die möglichen Reaktionsprodukte berechnet (Abbildung 80). Die Verwendung des Gegenions ist wichtig für den richtigen

Verlauf der Reaktionsenergien. Bei Vernachlässigung des Chlorids steigt die Energie mit zunehmender Kettenlänge. Diese Berechnungen wurden schon einmal von M. Schwarzer durchgeführt.

**Tabelle 43:** Vergleich der berechneten relativen Reaktionsenergien der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Diethylentriamin zwischen der Arbeit von M. Schwarzer und dieser Arbeit. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>. BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP.

	Schwarzer <sup>[183]</sup>		Hermann	
	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$
<b>6<sub>1</sub>-22</b>	-5.3	-17.3	-14.9	-26.9
<b>6<sub>2</sub>-22</b>	-11.6	-38.2	-19.1	-44.6
<b>6<sub>3</sub>-22</b>	-15.8	-43.0	-84.9	-121.1
<b>4<sub>1</sub>-22</b>	-3.5	-3.3	-27.9	-29.1
<b>4<sub>2</sub>-22</b>	-9.9	-11.6	-77.5	-73.7
<b>4<sub>3</sub>-22</b>	-25.3	-31.0	-102.6	-96.9



**Abbildung 80.** Mögliche Produkte der Kondensation von Guanidin mit Diethylentriamin. Hauptprodukt ist das Polymer **6<sub>n</sub>-22** (blau) mit Heterozyklus.

Der Vergleich der Reaktionsenergien aus dieser Arbeit und der Arbeit von M. Schwarzer zeigt eine Abweichung der Ergebnisse (Tabelle 43). M. Schwarzer ist bei seiner Untersuchung von lang gestreckten Molekülen ausgegangen, welche keine Wasserstoffbrücken ausgebildet haben. In dieser Arbeit wurde versucht, das thermodynamisch günstigste Reaktionsprodukt zu finden. Bei der Strukturoptimierung wurden für jedes Molekül mindestens drei Startstrukturen verwendet und diejenige mit der geringsten Energie weiter untersucht. Je länger die Oligomere jedoch werden, desto schwieriger ist das Finden der energetisch niedrigst liegenden Konformation.

Der Unterschied in der Berechnung der Moleküle wird am Beispiel von **6<sub>1</sub>-22** erläutert. Das von M. Schwarzer berechnete Molekül bildet keine Wasserstoffbrückenbindung aus, während das in dieser Arbeit berechnete Konformer durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem protischen Wasserstoff und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff etwa 10 kcal/mol<sup>-1</sup> niedriger liegt (Abbildung 81 und



(a) **6<sub>1</sub>-22** mit Wasserstoffbrückenbindung.

(b) **6<sub>1</sub>-22** ohne Wasserstoffbrückenbindung.

**Abbildung 81.** Zwei Konformere von **6<sub>1</sub>-22**, einmal mit und einmal ohne Wasserstoffbrückenbindung.

Tabelle 43). Je länger die Oligomere werden, desto mehr Wasserstoffbrückenbindungen können gebildet werden. Die Energien, die in dieser Arbeit berechnet wurden, liegen meist weit unterhalb der von M. Schwarzer berechneten Energien.

Für die Reaktion von Guanidin mit Diethylentriamin zeigen beide Arbeiten, dass die elektronische Energie des linearen Produkts niedriger als die des Ringschlussprodukts liegt. Erst durch die entropischen Korrekturen wird das Ringschlussprodukt energetisch günstiger. Bei einer Kettenlänge von  $n=3$  beträgt der Unterschied zwischen beiden Produkten bei M. Schwarzer  $12.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und in dieser Arbeit  $24.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Dies steht im Einklang mit dem Experiment, in dem das Ringschlussprodukt gefunden wurde.

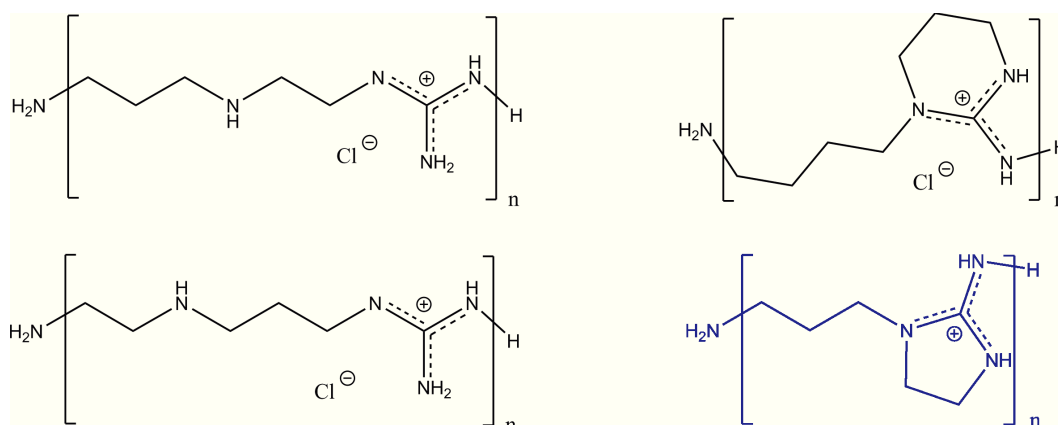
## 5.4 Die Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Ethylen-Propylen-Triamin.

Die Berechnung der Reaktionsprodukte der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Ethylen-Propylen-Triamin liefert die relative Energien der Reaktionsprodukte mit Heterozyklus sowie der langkettigen Produkte (Abbildung 82 und Tabelle 44).

Die Unterschiede der relativen Energien von **4<sub>3</sub>-23a** und **4<sub>3</sub>-23b** sind nur gering. Sie hängen davon ab, welche Seite des Triamins mit dem Germanium reagiert. Je länger die Kette wird, desto unwichtiger wird dieser Einfluss.

**Tabelle 44:** Vergleich der berechneten relativen Reaktionsenergien der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Ethylen-Propylen-Triamin zwischen der Arbeit von M. Schwarzer und dieser Arbeit. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>. BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP. **a** bezeichnet das Produkt, bei welchem das Triamin an der Ethylenseite mit Guanidin reagiert und **b** wo die Bindung auf der Propylenseite stattfindet.

	Schwarzer <sup>[183]</sup>		Hermann	
	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$
<b>6<sub>1</sub>-23-5R</b>	-5.2	-19.0	-10.9	-23.5
<b>6<sub>2</sub>-23-5R</b>	-14.8	-45.1	-22.3	-47.0
<b>6<sub>3</sub>-23-5R</b>	-34.3	-84.0	-60.8	-94.5
<b>6<sub>1</sub>-23-6R</b>	-10.6	-22.4	-3.3	-18.3
<b>6<sub>2</sub>-23-6R</b>	-20.4	-51.5	-28.1	-55.3
<b>6<sub>3</sub>-23-6R</b>	-36.0	-84.9	-58.9	-89.4
<b>4<sub>1</sub>-23a</b>	-3.7	-5.5	-23.7	-24.0
<b>4<sub>2</sub>-23a</b>	-11.3	-20.1	-69.8	-68.3
<b>4<sub>3</sub>-23a</b>	-19.5	-34.8	-96.6	-90.9
<b>4<sub>1</sub>-23b</b>	-5.1	-7.6	-25.5	-26.5
<b>4<sub>2</sub>-23b</b>	-13.2	-22.2	-57.7	-53.7
<b>4<sub>3</sub>-23b</b>	-21.3	-36.5	-95.8	-87.3



**Abbildung 82.** Mögliche Produkte der Kondensation von Guanidin mit Ethylen-Propylen-Triamin. Hauptprodukt ist das Polymer **6<sub>n</sub>-23-5R** (blau) mit Heterozyklus.

Aus der Arbeit von M. Schwarzer ist zu erkennen, dass die Energie des stabilsten Oligomers mit Heterozyklus 59.5 kcal/mol<sup>-1</sup> niedriger als die Energie des stabilsten langkettigen Produkts ist. Auch die neuen Rechnungen liefern für die Ringprodukte geringere Energien, jedoch beträgt der Unterschied nur noch 3.6 kcal/mol<sup>-1</sup>. Problematisch ist, dass die langkettigen Oligomere bei M. Schwarzer als lange Kette berechnet wurden, sodass keine Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Energetisch niedriger liegen jedoch verknäulte Ketten. Bei den Oligomeren mit Heterozyklen wurden aufgrund

der unterschiedlichen Struktur jedoch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Dies senkt die Energie von **6<sub>n</sub>-23-5R** und **6<sub>n</sub>-23-6R** im Vergleich zu **4<sub>n</sub>-23a** und **4<sub>n</sub>-23b** zu weit ab.

Die neuen Ergebnisse zeigen, dass der Unterschied in den thermodynamischen Daten zwischen **6<sub>n</sub>-23-5R**, **6<sub>n</sub>-23-6R**, **4<sub>n</sub>-23a** und **4<sub>n</sub>-23b** gering ist. Somit kann mit Hilfe der theoretischen Daten keine gesicherte Aussage über das Reaktionsprodukt getroffen werden. Das energetisch niedrigst liegende Trimer ist nach M. Schwarzer das Oligomer mit Sechsring, während die neuen Rechnungen **6<sub>3</sub>-23-5R** als niedrigst liegendes Trimer angeben. Die neuen Rechnungen stimmen auch mit dem Experiment überein, in welchem **6<sub>n</sub>-23-5R** erhalten wurde.

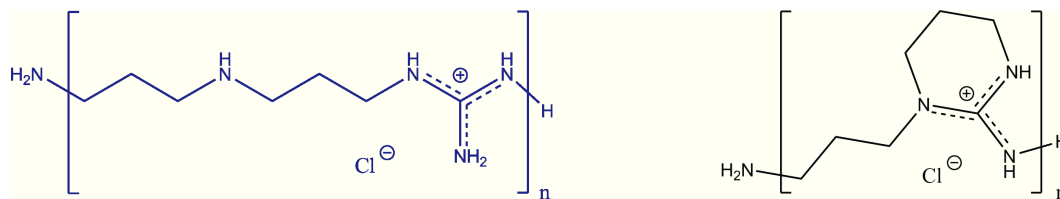
## 5.5 Die Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Dipropylentriamin und Propylen-Butylen-Triamin.

Die berechnete relative Stabilität der berechneten Reaktionsprodukte der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Dipropylentriamin widerspricht den von M. Schwarzer gefundenen Stabilitäten (Abbildung 83 und Tabelle 45).

**Tabelle 45:** Vergleich der berechneten relativen Reaktionsenergien der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Dipropylentriamin zwischen der Arbeit von M. Schwarzer und dieser Arbeit. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>. BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP.

	Schwarzer <sup>[183]</sup>		Hermann	
	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta G$
<b>6<sub>1</sub>-33-6R</b>	-7.0	-19.9	-18.4	-32.5
<b>6<sub>2</sub>-33-6R</b>	-21.0	-57.4	-46.7	-69.7
<b>6<sub>3</sub>-33-6R</b>	-31.6	-89.4	-68.4	-102.7
<b>4<sub>1</sub>-33</b>	-3.1	-3.8	-22.1	-21.2
<b>4<sub>2</sub>-33</b>	-10.8	-12.4	-51.3	-53.3
<b>4<sub>3</sub>-33</b>	-17.7	-21.4	-117.2	-111.1

Während bei M. Schwarzer die Energie des sechsgliedrigen Ringprodukts deutlich unterhalb der Energie des Kettenprodukts liegen, liegt nun die Energie des Kettenprodukts **4<sub>3</sub>-33** 8.4 kcal/mol<sup>-1</sup> unterhalb von **6<sub>3</sub>-33-6R**.



**Abbildung 83.** Mögliche Produkte der Kondensation von Guanidin mit Dipropylentriamin. Hauptprodukt ist das Polymer **4<sub>n</sub>-33** (blau) ohne Heterozyklus.

Durch die neuen Rechnungen kann die Diskrepanz zwischen dem Experiment und den theoretischen Rechnungen von M. Schwarzer durch die Verwendung von energetisch zu hoch liegenden Konformeren von **4<sub>3</sub>-33** erklärt werden.

Die Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Propylen-Butylen-Triamin liefert erstmals einen sechsgliedrigen Heterozyklus. Die Berechnung der Reaktionsprodukte dieser Reaktion liefert die relative Energien der Reaktionsprodukte (Abbildung 84) und Tabelle 46).

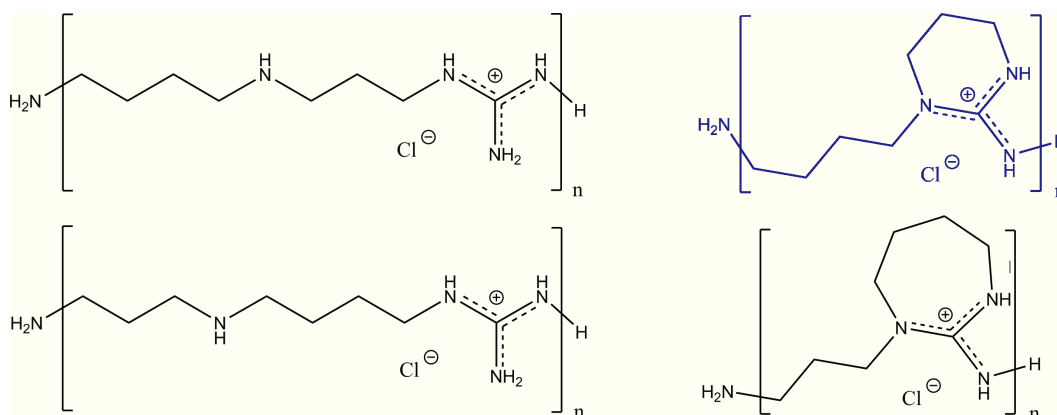
**Tabelle 46:** Berechnete relativen Reaktionsenergien der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Propylen-Butylen-Triamin. Energien in kcal/mol<sup>-1</sup>. BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP.

	$\Delta E$	$\Delta G$
<b>6<sub>1</sub>-34-6R</b>	-17.9	-31.1
<b>6<sub>2</sub>-34-6R</b>	-39.8	-65.2
<b>6<sub>3</sub>-34-6R</b>	-67.7	-102.2
<b>6<sub>1</sub>-34-7R</b>	-12.3	-25.9
<b>6<sub>2</sub>-34-7R</b>	-31.7	-54.9
<b>6<sub>3</sub>-34-7R</b>	-53.1	-86.5
<b>4<sub>1</sub>-34</b>	-24.2	-26.0
<b>4<sub>2</sub>-34</b>	-69.0	-67.9
<b>4<sub>3</sub>-34</b>	-87.6	-83.3

Die Bildung des sechsgliedrigen Heterozyklus ist nach den thermodynamischen Abschätzungen bevorzugt. Das Produkt **6<sub>3</sub>-34-7R** liegt thermodynamisch 15.7 kcal/mol<sup>-1</sup> und das langkettige Produkt **4<sub>3</sub>-34** 18.9 kcal/mol<sup>-1</sup> unter **6<sub>3</sub>-34-6R**. Dies deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen.

Das elektronisch niedrigst liegende Produkt ist **6<sub>3</sub>-34-6R**. Die Heterozyklen werden jedoch durch die entropischen Korrekturen durch die Bildung von Ammoniak bevorzugt.





**Abbildung 84.** Mögliche Produkte der Kondensation von Guanidin mit Propylen-Butylen-Triamin. Hauptprodukt ist das Polymer **6<sub>n</sub>-34-6R** (blau) mit Heterozyklus.

## 5.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchungen zur Ringschlusskondensationspolymerisation von Guanidin mit Aminen kann noch nicht als abgeschlossen gelten.

Durch die thermodynamischen Abschätzungen konnten für die Reaktion von Guanidin mit den Triaminen Diethylentriamin (**22**), Ethylen-Propylen-Triamin (**23**), Dipropylentriamin (**33**) sowie Propylen-Butylen-Triamin (**34**) die erhaltenen Reaktionsprodukte auch als thermodynamisch günstigste Produkte gefunden werden.

Ein großes Problem der Beschreibung dieser Systeme liegt in der hohen Anzahl der Konformere. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass bei einer Geometrieoptimierung das globale Minimum gefunden wird. Durch eine große Anzahl von Startgeometrien kann versucht werden, dieses Problem zu verringern. Mit steigender Kettenlänge steigt jedoch auch die Anzahl möglicher Konformere und dieser Ansatz wird unpraktikabel. Um den Konformationsraum ausreichend gut zu untersuchen, sollten Molekulodynamiksimulationen durchgeführt werden.

Das Vorkommen von Oligomeren mit relativ kurzer Kettenlänge kann dadurch erklärt werden, dass mit steigender Kettenlänge auch die Anzahl der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zunimmt. Dadurch werden Reaktionszentren abgeschirmt und die Reaktion kommt zum Erliegen.

Für eine genauere Analyse der Reaktion muss neben der thermodynamischen Abschätzung auch die Kinetik beachtet werden. Durch die hohe Anzahl der Konformere sowie die anspruchsvolle Durchführung von Übergangszustandssuchen ist dies nur

schwer möglich. Hier können reaktive Kraftfeldmethoden helfen, den Reaktionsmechanismus und das Auftreten verschiedener Produkte zu erklären.

Auch sollte untersucht werden, ob es möglich ist, von einem langkettigen Molekül wie **4<sub>3</sub>-34** durch einen Ringschluss in der Molekülmitte zu einem Polymer mit Heterozyklen wie **6<sub>3</sub>-34-6R** zu gelangen.





## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit kamen verschiedene quantenchemische Methoden zur Analyse von Bindungssituationen und Reaktionen zur Anwendung. Für kleine Moleküle wie  $C_2$  und Ethin wurden neuste hochgenaue *ab-initio* Methoden verwendet. Dadurch ist es möglich, verlässliche Aussagen über Abstände und Energien in diesen Molekülen gewinnen und die Bindungssituation in  $C_2$  zu verstehen. Bei den Ditetrelinen und Polyguanidinen wurde Dichtefunktionaltheorie verwendet, wobei je nach Einsatzbereich GGA- oder Meta-GGA-Funktionale genutzt wurden. Bei der Untersuchung der Ditetreline wurden mit der Hilfe der EDA-NOCV die Einflüsse von Liganden und Zentralatome auf die Bindungssituation untersucht. Diese Ergebnisse können helfen, Ditetreline mit spezifischen Eigenschaften und Reaktivitäten zu synthetisieren. Die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen von Polyguanidinen zeigen die gute Übereinstimmung von theoretischen Berechnungen und dem Experiment und können einen Ansatzpunkte für die Synthese von Polyguanidinen mit Heterozyklen in der Wiederholungseinheit bilden.

Die Berechnungen von  $C_2$  mit MRCI-F12 liefern hochgenaue Ergebnisse über die Bindungsdissoziationsenergie. Mit dieser kann jedoch keine eindeutige Aussage über die intrinsische Bindungsstärke von  $C_2$  getroffen werden. Durch die Analyse der Wellenfunktion kann gezeigt werden, dass diese hauptsächlich aus der Hartree-Fock-Determinante besteht. Weitere Anteile sind mit 13.5% die angeregte Determinante mit Vierfachbindungscharakter, mit 3.5% eine Wellenfunktion mit einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Bindung und mit 2.9% eine Determinante mit einer formalen Bindungsordnung von Null. Bei der Analyse der effektiven Bindungsordnung wird für beide  $\pi$ -Bindungen eine Bindungsordnung von 0.9 gefunden. Außerdem werden für die  $\sigma$ -Bindung zwei Anteile an der effektiven Bindungsordnung gefunden. Diese Anteile tragen mit 0.19 zur effektiven Bindungsordnung bei, sodass diese für  $C_2$  2.16 beträgt. Die berechnete und experimentelle Kraftkonstante von  $C_2$  ist geringer als die für Ethin.

Es lässt sich zusammenfassen, dass  $C_2$  vier Orbitalkombinationen mit Beiträgen zur Bindungsordnung besitzt. Jedoch liefern nur zwei dieser Kombinationen wesentliche Beiträge zur Bindungsordnung.  $C_2$  besitzt folglich eine Zweifachbindung, welche durch die Mischung des 3  $\sigma_g$ -Orbitals mit dem 2  $\sigma_g$ -Orbital und der multikonfigurationellen Art der Wellenfunktion zwei kleine weitere Bindungsanteile erhält.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der relativen Stabilität der schwereren Homologen des Ethins. Dabei wurde der Einfluss der Liganden auf die Bindungsverhältnisse untersucht. Durch die Verwendung von Aryl- oder Methylgruppen wird eine Struktur mit E–E-Mehrfachbindung (**D1**) und bei der Verwendung von Aminoliganden eine Struktur mit E–E-Einfachbindung (**D2**) erhalten. Die Dispersionswechselwirkung ist in Struktur **D2** stärker. Dadurch kann durch die Verwendung von größeren Liganden systematisch die Energie von Struktur **D2** relativ zu Struktur **D1** gesenkt werden.

In dieser Arbeit wurden vor allem Ditetreline des Siliziums, Germaniums und Zinns untersucht. Weitere Untersuchungen unter Hinzunahme des Bleis scheinen vielversprechend. Außerdem kann durch die Untersuchung von Systemen mit verschiedenen Gruppe-14 Elementen in einem System LEE'L, mit  $E \neq E'$ , die Einflüsse für die Ausbildung von Struktur **D1** und **D2** weiter untersucht werden. Dispersionseffekte wurden in dieser Arbeit mit Grimmes Dispersionskorrektur untersucht. Für folgende Untersuchungen sollten diese auch mit komplementären Untersuchungsmethoden erfasst werden.

Der dritte Themenbereich befasst sich mit der Reaktion von Ditetrelinen mit Wasserstoff. Durch die Berechnung des Reaktionsmechanismus kann die unterschiedliche Reaktivität der Verbindungen erklärt und verstanden werden. Für die Ditetreline mit Methyl- oder Arylgruppen ist es möglich, über ein asymmetrisch hydriertes Intermediat (**IM3**) und einen Übergangszustand, bei welchem sich der Wasserstoff dem unterkoordinierten Tetrel annähert (**TS3-5**), zum zweifach hydrierten Produkt zu gelangen. Für die aminosubstituierten Ditetreline ist diese Reaktion jedoch nicht möglich. Durch die Donierung von Elektronendichte aus dem Liganden wird das leere Orbital, welches für den Übergangszustand notwendig ist, teilweise gefüllt. Bei einer Drehung des Liganden wird diese Elektronendichte in die E–E- $\sigma$ -Bindung doniert, was zum Bruch der Bindung führt. Eine Hydrierung des asymmetrisch hydrierten Intermediats mit Aminoliganden führt zu einem E–E-Bindungsbruch und den Intermediaten LEH (**IM6**) und

---

LEH<sub>3</sub> (**IM7**). Die EDA-NOCV Ergebnisse zeigen die Wechselwirkungen der Ditetreline mit Wasserstoff in den Übergangszuständen. Diese sind auf Donierungen zwischen dem HOMO des einen mit dem LUMO des anderen Moleküls zurückzuführen. Die hohe Reaktivität der Ditetreline lässt sich somit auf den geringen HOMO-LUMO Abstand zurückführen.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität von Ditetrelinen kann die Reaktivität von System LEE'L sein. Neben der Reaktion mit Wasserstoff reagieren Ditetreline mit einer Vielzahl an kleinen Molekülen. Ditetreline sind ein großes Forschungsgebiet und lassen für die Zukunft auf neue, interessante Entwicklungen hoffen.

Im vierten Teil dieser Arbeit wurde die Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit verschiedenen Triaminen untersucht. Für die Reaktion mit Diethylentriamin (**22**), Ethylen-Propylen-Triamin (**23**) sowie Propylen-Butylen-Triamin (**34**) sind die Polyguanidine mit Heterozyklus sowohl theoretisch als auch experimentell als Produkte identifiziert worden. Beim Einsatz von Dipropylentriamin (**33**) wird das lineare Produkt ohne Heterozyklen erhalten. Frühere theoretische Arbeiten lieferten für das energetisch niedrigst liegende Produkt jedoch ein Oligomer mit zyklischer Wiederholungseinheit. In dieser Arbeit konnte durch neue Rechnungen gezeigt werden, dass auch theoretisch für Dipropylentriamin (**33**) ein lineares Reaktionsprodukt erwartet werden kann.

Für genauere und zuverlässigere Ergebnisse ist es jedoch notwendig, die Reaktion auch mit Molekulardynamikmethoden zu untersuchen. Die Abschätzung von kinetischen Einflüssen sollte durch weitere Untersuchungen des Reaktionsmechanismus erfolgen.





## 7 Summary

In this dissertation several quantum mechanical methods for the analysis of bonding situations and reactions were used. For small molecules like  $C_2$  and acetylene state of the art quantum chemical *ab-initio* methods were applied. With that it is possible to gain reliable results for distances and energies and to understand the bonding situation in  $C_2$ . For the ditetrelynes and polyguanidines density functional theory was used. Depending on the application GGA- or meta-GGA functionals were applied. For the investigation of the ditetrelynes EDA-NOCV was used to shed light on the influences of ligands and group-14 atom on the bonding situation. These results may help to synthesize ditetrelynes with specific properties and reactivity. Quantum chemical studies of polyguanidines show good agreement with experiment and can be a starting point for further developments on the fields of polyguanidines with cyclic repeating units.

MRCI-F12 calculations on  $C_2$  give accurate results for the bond dissociation energy. With that it is not possible to get results for the intrinsic bond strength of  $C_2$ . The analysis of the wave function shows, that it contains mostly the Hartree-Fock determinant. Additional contributions are given with 13.5% the singly excited determinant with a quadruply bonded valence configuration. The subsequent degenerate configurations possess formal bond order of two and zero and contribute with 3.5% and 2.9% to the wave function. The effective bond order analysis shows two  $\pi$ -bonds with a bonding contribution of 0.9 each. For the  $\sigma$ -bond two contributions are found where each of these contributes with 0.19 to the effective bond order. The total effective bond order for  $C_2$  is thereby 2.16. Calculating the force constant shows that for  $C_2$  it is lower than for acetylene.

To summarize,  $C_2$  possesses four orbital combinations with contributions to the bond order. But only two of them give a substantial contribution to the bond order. So  $C_2$  has a double bond which is slightly enhanced by a coupling between the 3  $\sigma_g$ - with the 2  $\sigma_g$ -orbital due to the multiconfigurational nature of the wave function.

The second part of this dissertation deals with the relative stability of the heavier homologues of acetylene and the influence of the ligands on the bonding situation. While using methyl or aryl ligands the structure **D2** with E–E multi bonds is obtained. Due to the donation of electron density from aminoligands the structure **D1** with E–E single bonds is obtained. Dispersion interactions are stronger in structure **D2**. Due to this by using bigger ligands it is possible to enhance the stability of structure **D2** in respect to structure **D1**.

In this dissertation particular attention was laid on ditetrelynes of silicon, germanium and tin. Including lead in further investigations seems fruitful. Additionally the investigation of systems with different group-14 elements in systems like LEE'L with  $E \neq E'$  may be worthfully. Dispersion interactions were only taken into account with Grimme's D3 scheme. Further research may include complementary dispersion schemes.

In the third part the reaction mechanisms of ditetrelynes with hydrogen were investigated. By following the reaction pathways different reactivity exhibited by these compounds can be explained and understood. Ditetrelynes with methyl- or amino ligands can be doubly hydrogenated by going from the asymmetrically hydrated intermediate **IM3** via the transition state **TS3-5** to **IM5**. For ditetrelynes with amino ligands this pathway is blocked. The donation of electron density from the amino ligand partially fills the empty  $\pi$ -orbital, which is important for the reaction. By turning the ligand the electron density is donated into the E–E- $\sigma$ -bond leading to a bond breaking. The second hydrogenation leads to the intermediates LEH (**IM6**) and  $LEH_3$  (**IM7**). An EDA-NOCV analysis shows the interactions of the ditetrelynes with hydrogen at the transition states. They are dominated by donations of the HOMO on one molecule towards the LUMO of the second molecule and vice versa. The high reactivity of ditetrelynes can thereby be traced back to the low HOMO-LUMO gap.

Further research may focus on the reactivity of systems LEE'L. Apart from the reaction with hydrogen, ditetrelynes also react with many other small molecules. Hence, ditetrelynes are a big and quickly evolving field of chemistry that aises let hope for new and interesting developments.

---

The fourth part of this dissertation treats the polymerization reaction of guanidine hydrochloride with different triamines. For the reaction with diethylene triamine, ethylene propylene triamine and propylene butylene triamine the polyguanidines with a cyclic repeating unit are identified as the reaction product. This fits to the experiment. With dipropylene triamine the product without cyclic repeating unit is experimentally obtained. Previous theoretical works predicted the product with cyclic repeating units as thermodynamically more stable. In this work it could be shown, that by choosing from a bigger conformer space the polyguanidine without cyclic repeating units is more stable than that without.

For more detailed and reliable reactions it is necessary to also treat these systems with molecular dynamic methods. Reaction kinetics have to be considered and should be taken into account by investigating the reaction mechanism.



## 8 Anhang

### 8.1 Untersuchungen von PhGeGePh

Um den Einfluss des  $\pi$ -Systems von Phenylringen auf die Molekülstruktur zu analysieren, wird PhGeGePh berechnet. Dabei werden die Strukturen **D1** und **D2** sowohl mit parallelen sowie mit senkrecht zur C–Ge–Ge–C-Achse stehenden Phenylringen untersucht.

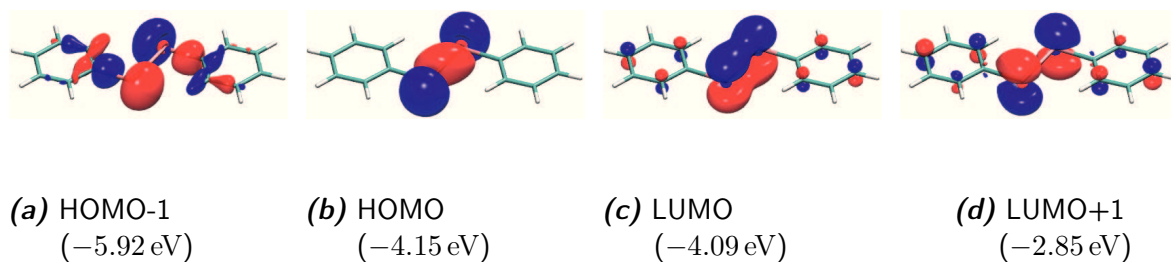
Bei PhGeGePh ist der Unterschied zwischen den Strukturen mit planar oder senkrecht stehenden Phenylgruppen nicht so groß wie der Unterschied dieser Strukturen bei Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub>. In der Struktur **D1** hat die Stellung der Phenylringe fast keinen Einfluss auf die Geometrie (Tabelle 47).

**Tabelle 47:** Ausgewählte Parameter von PhGeGePh in den Strukturen **D1-planar**, **D1-senkrecht**, **D2-planar** und **D2-senkrecht** (BP86+D3(BJ)/def2-TZVPP). Bindungslängen in Å, Winkel in °, Bindungsordnung nach Mayer.  $\Delta E$  gibt den Energieunterschied in kcal/mol<sup>-1</sup> an.

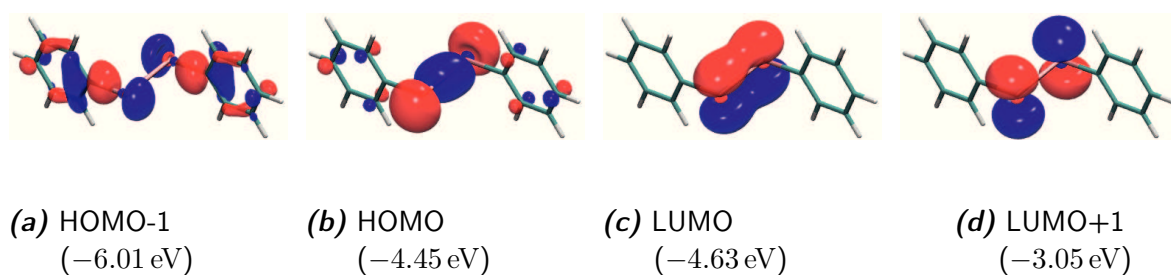
	D1-planar	D1-senkrecht	D2-planar	D2-senkrecht
d(Ge–Ge)	2.237	2.243	2.669	2.709
d(Ge–C)	1.955	1.969	1.993	1.996
a(Ge–Ge–C)	127.5	124.6	96.9	92.8
t(C–Ge–Ge–C)	0.0	0.0	0.0	0.0
BO	2.08	2.13	1.01	0.90
HOMO-LUMO	0.69	0.98	0.06	-0.05
$\Delta E$	1.8	0.0	8.0	18.1

Die Grenzorbitale von PhGeGePh in der Struktur **D2-planar** zeigen ein  $\sigma$ -bindendes Orbitale als HOMO und ein  $\pi$ -bindendes Orbital als LUMO (Abbildung 85).

Auch das Orbitalschema der Struktur **D2-perpen** zeigt ein besetztes  $\sigma$  HOMO und ein unbesetztes,  $\pi$ -artiges LUMO, wobei die Energie des LUMOs niedriger ist als die Energie des HOMOs. (Abbildung 86).



**Abbildung 85.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von PhGeGePh in der Struktur **D2-planar**.



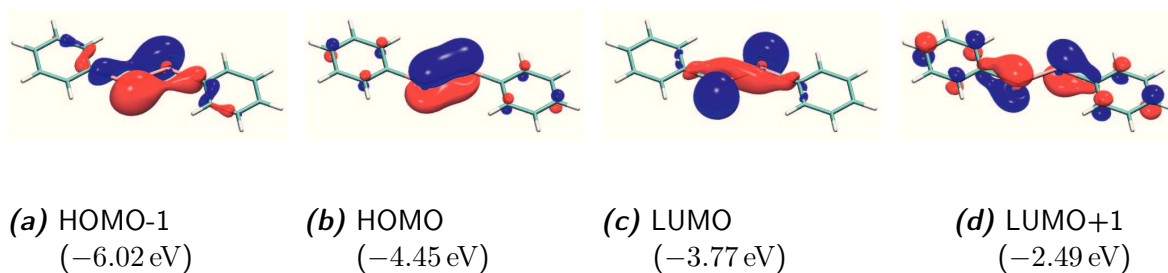
**Abbildung 86.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von PhGeGePh in der Struktur **D2-senkrecht**.

Bei den Grenzorbitalen von PhGeGePh in der Struktur **D1-planar** zeigt sich, dass das  $\pi$ -artige HOMO in dieser Struktur etwa 0.7 eV unter dem  $\sigma$ -artige LUMO liegt (Abbildung 87).

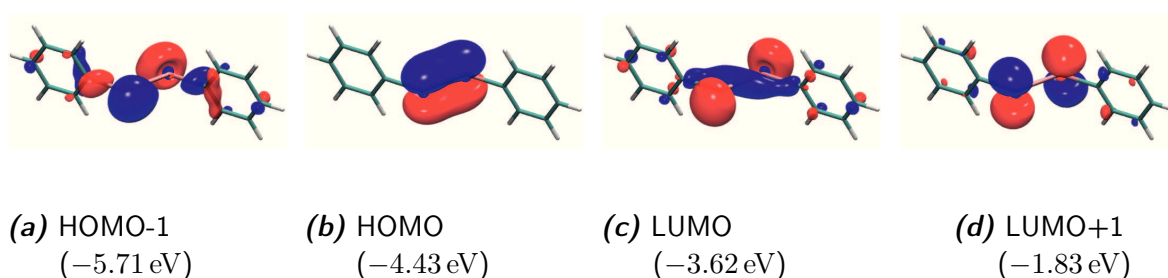
Beim Orbitalschema von PhGeGePh in der Struktur **D1-senkrecht** liegt das  $\pi$ -artige HOMO etwa 0.8 eV unter der Energie des  $\sigma$ -artigen LUMOs (Abbildung 88).

Um den Einfluss der Phenylgruppen im Vergleich zu den Methyl- und Aminogruppen zu untersuchen, wird eine EDA-NOCV durchgeführt. Dabei wird zum einen die Fragmentierung in zwei Fragmente GePh und zum anderen in Ge<sub>2</sub> und Ph<sub>2</sub> durchgeführt.

Es ist zu beobachten, dass die Wechselwirkungsenergie der Ge–Ge-Bindung von **D1-planar** über **D1-senkrecht** und **D2-planar** bis zu **D2-senkrecht** stetig sinkt (Tabelle 48). Der Unterschied in der Wechselwirkungsenergie zwischen den Strukturen **D1-planar** und **D1-senkrecht** beträgt 3.6 kcal/mol<sup>-1</sup>. Die Orbitalwechselwirkung ist mit -115.1 kcal/mol<sup>-1</sup> bei **D1-planar** -6.8 kcal/mol<sup>-1</sup> höher als bei **D1-senkrecht**. Hauptsächlich ist dafür die stärkere Donor–Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden Germaniumatomen verantwortlich.



**Abbildung 87.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von PhGeGePh in der Struktur **D1-planar**.



**Abbildung 88.** Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von PhGeGePh in der Struktur **D1-senkrecht**.

**Tabelle 48:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von PhGeGePh. Energien in kcal/mol<sup>−1</sup>.

Ge–Ge	D1-planar		D1-senkrecht		D2-planar		D2-senkrecht	
$E_{Int}$	−54.0		−50.4		−44.6		−39.4	
$E_{Disp}$	−5.3		−5.0		−6.9		−6.9	
$E_{Pauli}$	154.6		148.5		125.5		101.1	
$E_{Elstat}$	−88.1	43.36%	−85.5	44.12%	−91.8	56.28%	−68.9	51.57%
$E_{Orb}$	−115.1	56.64%	−108.3	55.88%	−71.3	43.72%	−64.7	48.43%
$E_{\sigma,1}$					−64.2	90.0%	−59.9	92.6%
$E_{\pi,1}$	−36.2	31.5%	−35.0	32.3%				
$E_{D \rightarrow A,1}$	−41.4	36.0%	−35.8	33.1%				
$E_{D \rightarrow A,2}$	−36.4	31.6%	−35.0	32.3%				
$E_{Prep}$	0.5		−0.2		0.1		0.8	
BDE	53.5		50.6		44.5		38.6	

Die Donor-Akzeptor Wechselwirkung, welche durch die Donierung von Elektronendichte des HOMO-1s des einen Fragments in das LUMO des anderen Fragments und vice versa bestimmt ist, ist in der Struktur **D1-planar** stärker (Abbildung 89 und 90). Während die Phenylringe kaum einen Einfluss auf die Donierung in das jeweilige LUMO

haben, wird durch die senkrecht stehenden Phenylringe die Aufnahme von Elektronen reduziert.

In der Struktur **D2** ist die Wechselwirkungsenergie der Unterstruktur **D2-planar** höher als bei **D2-senkrecht**. Insgesamt sind die Unterschiede jedoch gering (Abbildung 91 und 92).

Im Vergleich zu  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$  sind die Unterschiede in den einzelnen Termen der EDA-NOCV nur sehr gering. Die Wechselwirkungsenergie der **D1** Strukturen ist etwa gleich. Die Stärke der  $\sigma$ -Bindung ist bei beiden Molekülen in der Struktur **D2** ungefähr gleich (Tabelle 49). Auch die Aufteilung der Orbitalwechselwirkung ändert sich in der Struktur **D1** beim Vergleich mit  $\text{MeGeGeMe}$  praktisch nicht. Somit scheinen die Phenylringe, anders als die Aminoliganden, nur einen geringen Einfluss auf die Stärke der Ge–Ge Bindung zu haben.

Welche Unterschiede die Phenylringe auf die Ge–N-Bindung haben, wird mit der EDA-NOCV untersucht.

**Tabelle 49:** EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen **D1-senkrecht** und **D2-planar** von  $\text{PhGeGePh}$ . Energien in  $\text{kcal/mol}^{-1}$ .

L-Ge	<b>D1-planar</b>		<b>D1-senkrecht</b>		<b>D2-planar</b>		<b>D2-senkrecht</b>	
$E_{Int}$	–205.4		–206.8		–178.5		–166.3	
$E_{Disp}$	–12.0		–11.7		–13.3		–13.3	
$E_{Pauli}$	366.6		363.3		383.4		371.4	
$E_{Elstat}$	–247.8	44.23%	–249.2	44.63%	–269.6	49.15%	–253.7	48.39%
$E_{Orb}$	–312.4	55.77%	–309.2	55.37%	–278.9	50.85%	–270.6	51.61%
$E_{\sigma,1}$	–109.3	35.0%	–108.3	35.0%	–116.0	41.6%	–113.7	42.0%
$E_{\sigma,2}$	–166.4	53.3%	–211.6	68.4%	–127.3	45.6%	–126.7	46.8%
$E_{D \rightarrow A,1}$					–12.9	4.6%	–9.2	3.4%
$E_{Prep,Ge}$	70.2		69.9		44.1		47.8	
$E_{Prep,L}$	6.3		6.1		9.1		7.3	
BDE	128.9		130.8		125.4		111.2	

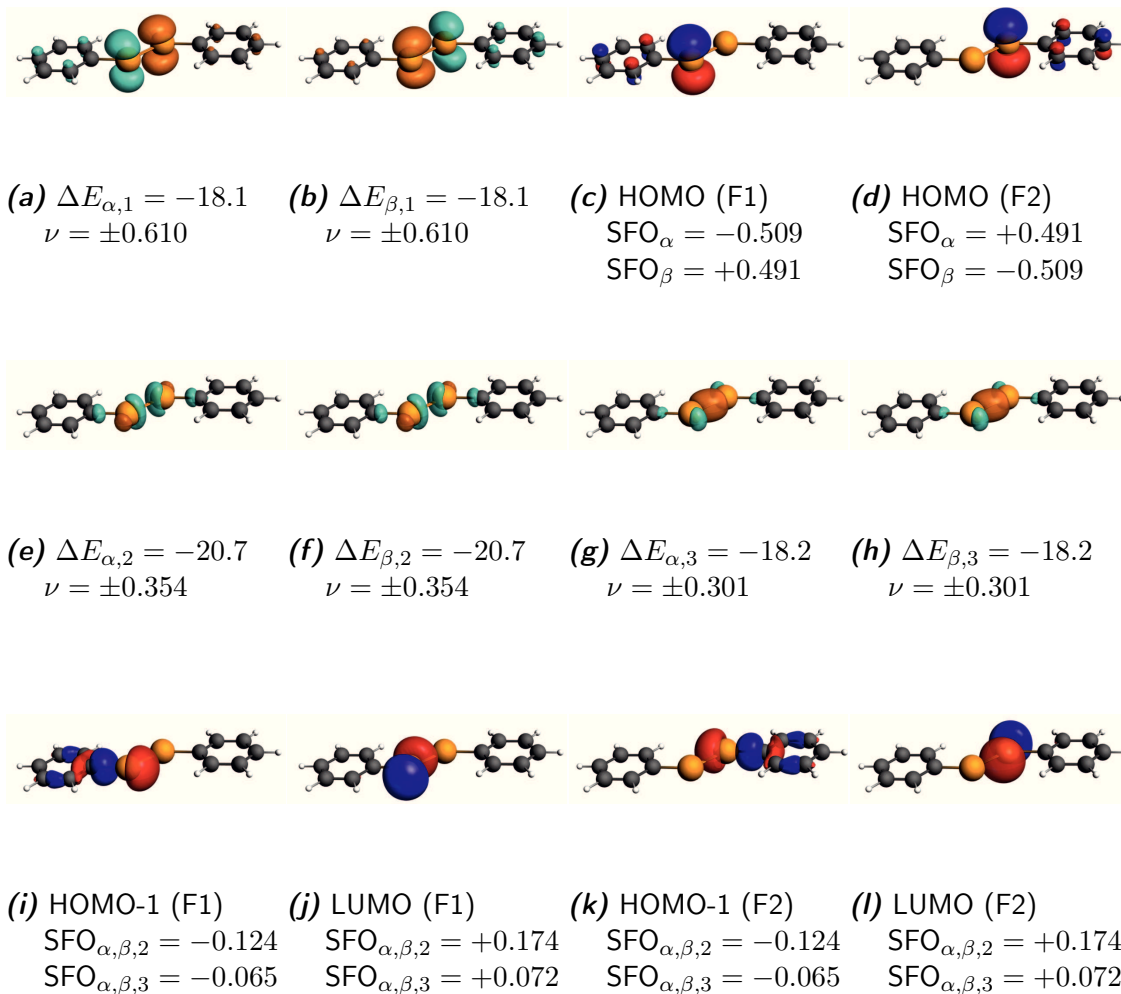
Wie zu sehen ist, sind die Phenylringe stärker an die  $\text{Ge}_2$ -Einheit gebunden als dies für Methyl der Fall ist. Die Wechselwirkungsenergie liegt mit –205.4 bzw. –206.8  $\text{kcal/mol}^{-1}$  für Struktur **D1** 18  $\text{kcal/mol}^{-1}$  unter dem Wert der Germanium-Methyl Bindung in  $\text{MeGeGeMe}$ . Für Struktur **D2** beträgt der Unterschied etwa 20  $\text{kcal/mol}^{-1}$ .



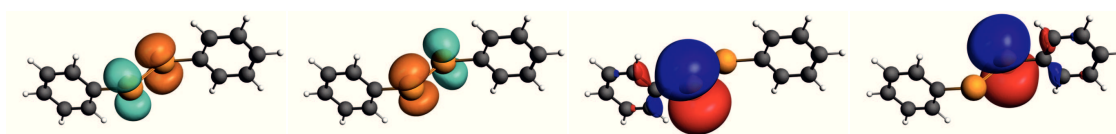
Die Strukturen **D2** verfügen über eine Donor–Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Phenylringen und der Ge<sub>2</sub> Einheit. Diese Wechselwirkung hat eine Stärke von  $-12.9$  bzw.  $-9.2$  kcal/mol<sup>-1</sup>. Hervorzuheben ist, dass die Phenylringe in der Struktur **D2-senkrecht** Elektronendichte vom besetzten HOMO-2 der Ge<sub>2</sub>-Einheit doniert bekommen, während sie in der Struktur **D2-parallel** Elektronendichte in das bindende Ge–Ge- $\pi$ -Orbital donieren. Somit fungieren die Phenylringe zum einen als Elektronendonoren und zum anderen als Elektronenakzeptoren (Abbildung 93 und 94).

Obwohl diese Art Wechselwirkung für die Strukturen **D1** so gering ist, dass sie nicht in den NOCV Dichten auftaucht, ist der Orbitalterm durch die stärkere  $\sigma$ -Wechselwirkung niedriger (Abbildung 95 und 96). Die schwächere  $\sigma$ -Bindung zeigt sich auch an den längeren Ge–Ph-Bindungen in den Strukturen **D2**.

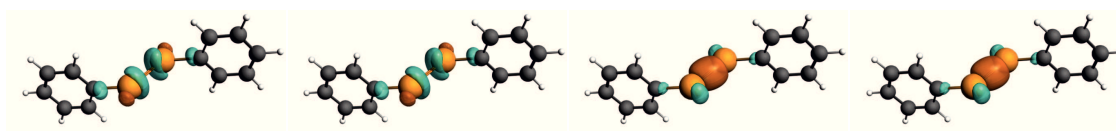
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Phenylringe in der Lage sind mit ihrem  $\pi$ -System mit geeigneten Orbitalen von Ge<sub>2</sub> zu wechselwirken. Dabei können sie sowohl Elektronendichte zur Ge<sub>2</sub>-Einheit donieren als auch Elektronendichte von Ge<sub>2</sub> akzeptieren. Die Stärke dieser Art von Wechselwirkung ist jedoch kleiner als dies bei Me<sub>2</sub>NGeGeNMe<sub>2</sub> der Fall war. Durch die Wahl geeignet substituierter Phenylringe könnte es durchaus möglich sein, gezielt die Struktur **D1** oder **D2** mit Phenylringen zu synthetisieren.



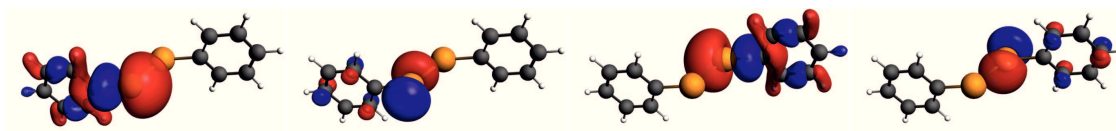
**Abbildung 89.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten GePh und GePh in der Struktur **D1-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



- (a)  $\Delta E_{\alpha,1} = -17.5$   $\nu = \pm 0.579$  (b)  $\Delta E_{\beta,1} = -17.5$   $\nu = \pm 0.579$  (c) HOMO (F1)  $\text{SFO}_{\alpha} = -0.506$   $\text{SFO}_{\beta} = +0.494$  (d) HOMO (F2)  $\text{SFO}_{\alpha} = +0.494$   $\text{SFO}_{\beta} = -0.506$

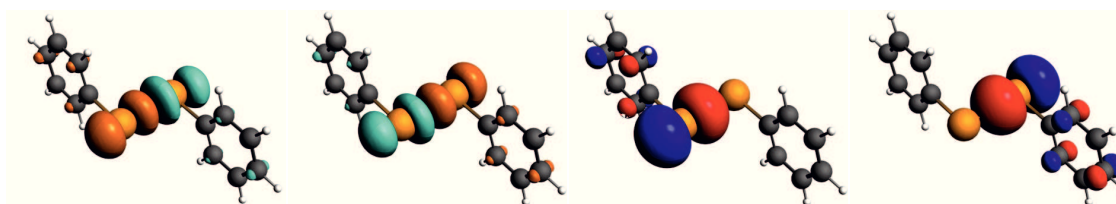


- (e)  $\Delta E_{\alpha,2} = -17.9$   $\nu = \pm 0.341$  (f)  $\Delta E_{\beta,2} = -17.9$   $\nu = \pm 0.341$  (g)  $\Delta E_{\alpha,3} = -17.5$   $\nu = \pm 0.300$  (h)  $\Delta E_{\beta,3} = -17.5$   $\nu = \pm 0.300$



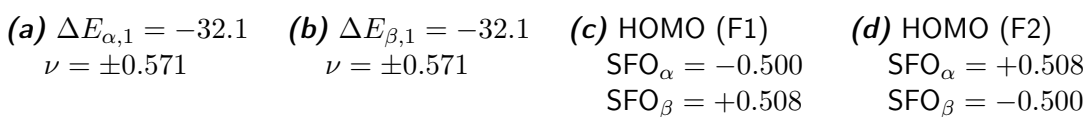
- (i) HOMO-1 (F1)  $\text{SFO}_{\alpha,\beta,2} = -0.121$   $\text{SFO}_{\alpha,\beta,3} = -0.067$  (j) LUMO (F1)  $\text{SFO}_{\alpha,\beta,2} = +0.158$   $\text{SFO}_{\alpha,\beta,3} = +0.066$  (k) HOMO-1 (F2)  $\text{SFO}_{\alpha,\beta,2} = -0.121$   $\text{SFO}_{\alpha,\beta,3} = -0.067$  (l) LUMO (F2)  $\text{SFO}_{\alpha,\beta,2} = +0.158$   $\text{SFO}_{\alpha,\beta,3} = +0.066$

**Abbildung 90.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten GePh und GePh in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



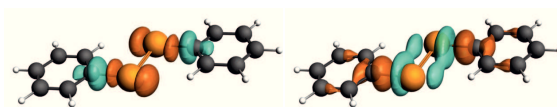
- (a)  $\Delta E_{\alpha,1} = -29.9$   $\nu = \pm 0.610$  (b)  $\Delta E_{\beta,1} = -29.9$   $\nu = \pm 0.610$  (c) HOMO (F1)  $\text{SFO}_{\alpha} = -0.492$   $\text{SFO}_{\beta} = +0.514$  (d) HOMO (F2)  $\text{SFO}_{\alpha} = +0.514$   $\text{SFO}_{\beta} = -0.492$

**Abbildung 91.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten GePh und GePh in der Struktur **D2-senkrecht** SFO-Beiträge an. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



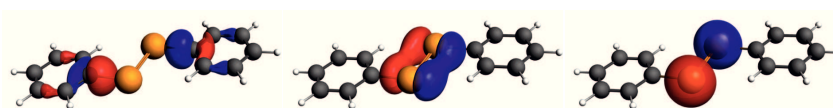
---

VIII



$$(a) \Delta E_{\alpha,1} = -36.1 \quad (b) \Delta E_{\beta,2} = -79.9$$

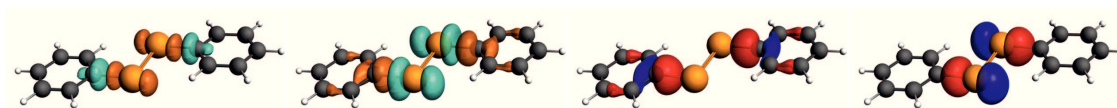
$$\nu = \pm 0.467 \quad \nu = \pm 0.645$$



$$(c) \text{HOMO (F1)} \quad (d) \text{HOMO-1 (F2)} \quad (e) \text{HOMO-3 (F2)}$$

$$\text{SFO}_{\alpha} = -0.388 \quad \text{SFO}_{\alpha} = +0.484 \quad \text{SFO}_{\alpha} = -0.096$$

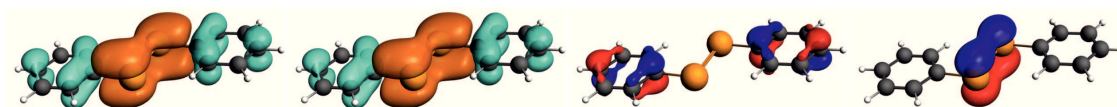
$$\text{SFO}_{\beta} = +0.593 \quad \text{SFO}_{\beta} = -0.528 \quad \text{SFO}_{\beta} = -0.062$$



$$(f) \Delta E_{\alpha,2} = -31.5 \quad (g) \Delta E_{\beta,1} = -95.8 \quad (h) \text{HOMO-1 (F1)} \quad (i) \text{HOMO (F2)}$$

$$\nu = \pm 0.399 \quad \nu = \pm 0.669 \quad \text{SFO}_{\alpha} = -0.346 \quad \text{SFO}_{\alpha} = +0.372$$

$$\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{SFO}_{\beta} = +0.645 \quad \text{SFO}_{\beta} = -0.637$$

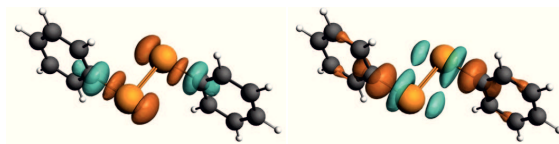


$$(j) \Delta E_{\alpha,3} = -6.1 \quad (k) \Delta E_{\beta,3} = -6.8 \quad (l) \text{LUMO+2 (F1)} \quad (m) \text{HOMO-2 (F2)}$$

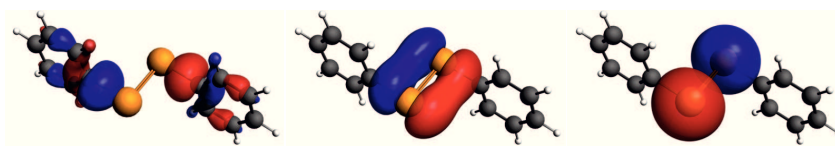
$$\nu = \pm 0.269 \quad \nu = \pm 0.269 \quad \text{SFO}_{\alpha} = +0.113 \quad \text{SFO}_{\alpha} = -0.113$$

$$\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{SFO}_{\beta} = +0.113 \quad \text{SFO}_{\beta} = -0.113$$

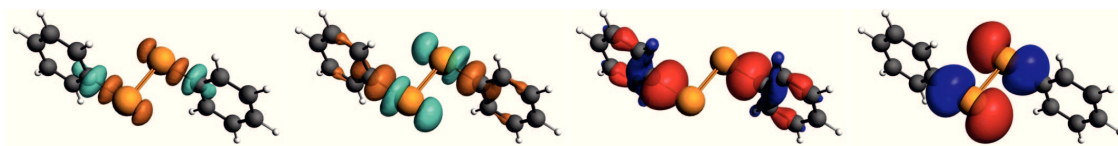
**Abbildung 93.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Ph}_2$  in der Struktur **D2-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ . Deformationsdichte 3 wurde mit einem cut-off Wert von 0.0003 geplottet.



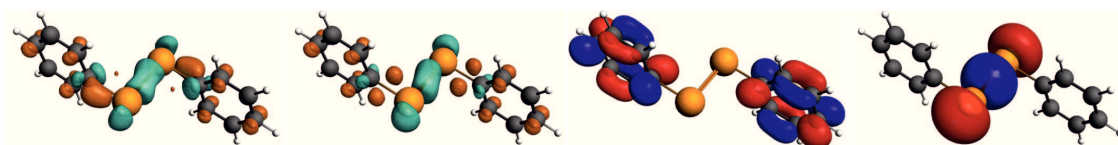
(a)  $\Delta E_{\alpha,1} = -34.9$   $\nu = \pm 0.453$       (b)  $\Delta E_{\beta,2} = -78.8$   $\nu = \pm 0.629$



(c) HOMO (F1)      (d) HOMO-1 (F2)      (e) HOMO-3 (F2)  
 $\text{SFO}_{\alpha} = -0.405$        $\text{SFO}_{\alpha} = +0.482$        $\text{SFO}_{\alpha} = -0.079$   
 $\text{SFO}_{\beta} = +0.579$        $\text{SFO}_{\beta} = -0.529$        $\text{SFO}_{\beta} = -0.051$

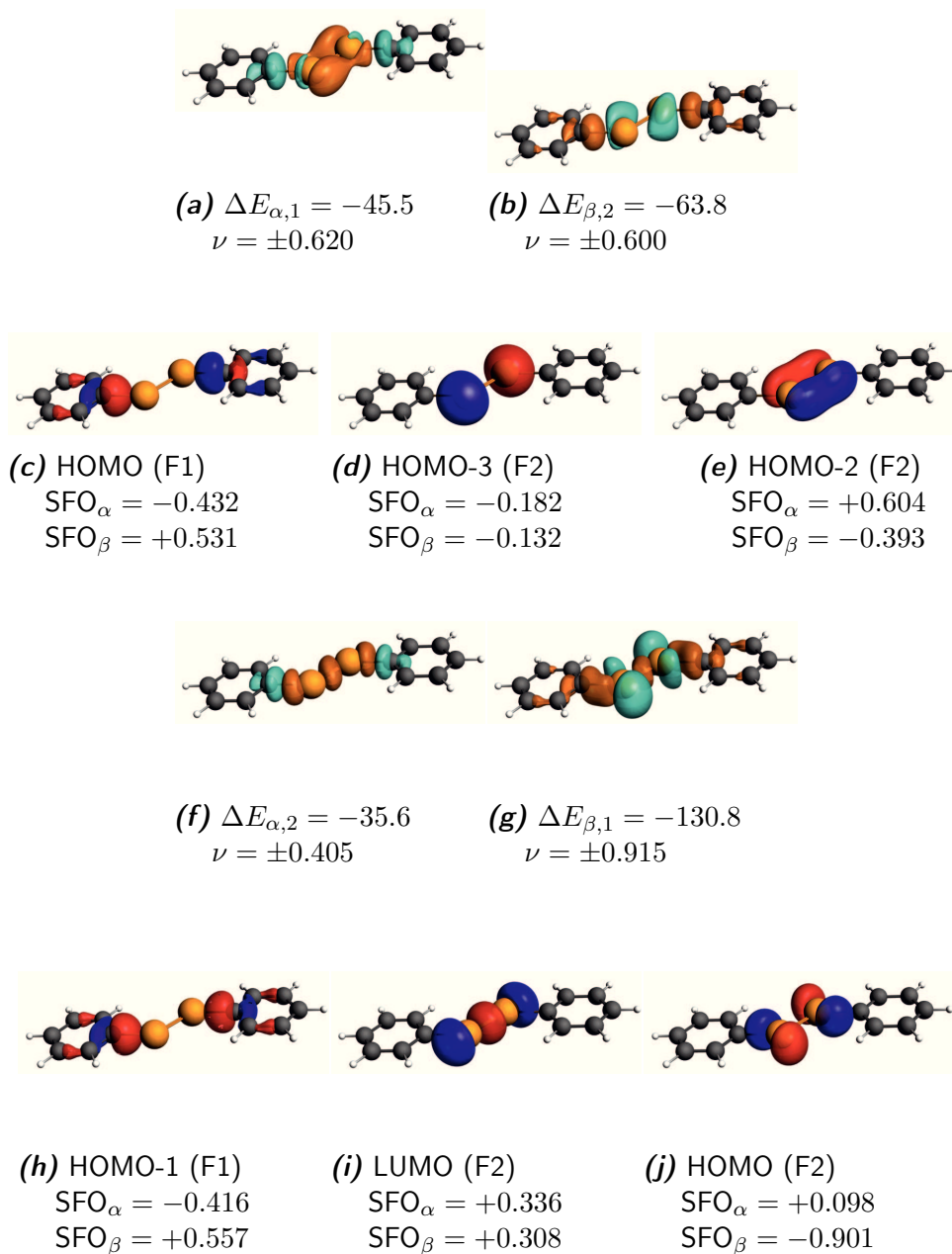


(f)  $\Delta E_{\alpha,2} = -31.5$   $\nu = \pm 0.417$       (g)  $\Delta E_{\beta,1} = -95.2$   $\nu = \pm 0.690$       (h) HOMO-1 (F1)      (i) HOMO (F2)  
 $\text{SFO}_{\alpha} = -0.365$        $\text{SFO}_{\alpha} = +0.364$   
 $\text{SFO}_{\beta} = +0.625$        $\text{SFO}_{\beta} = -0.644$

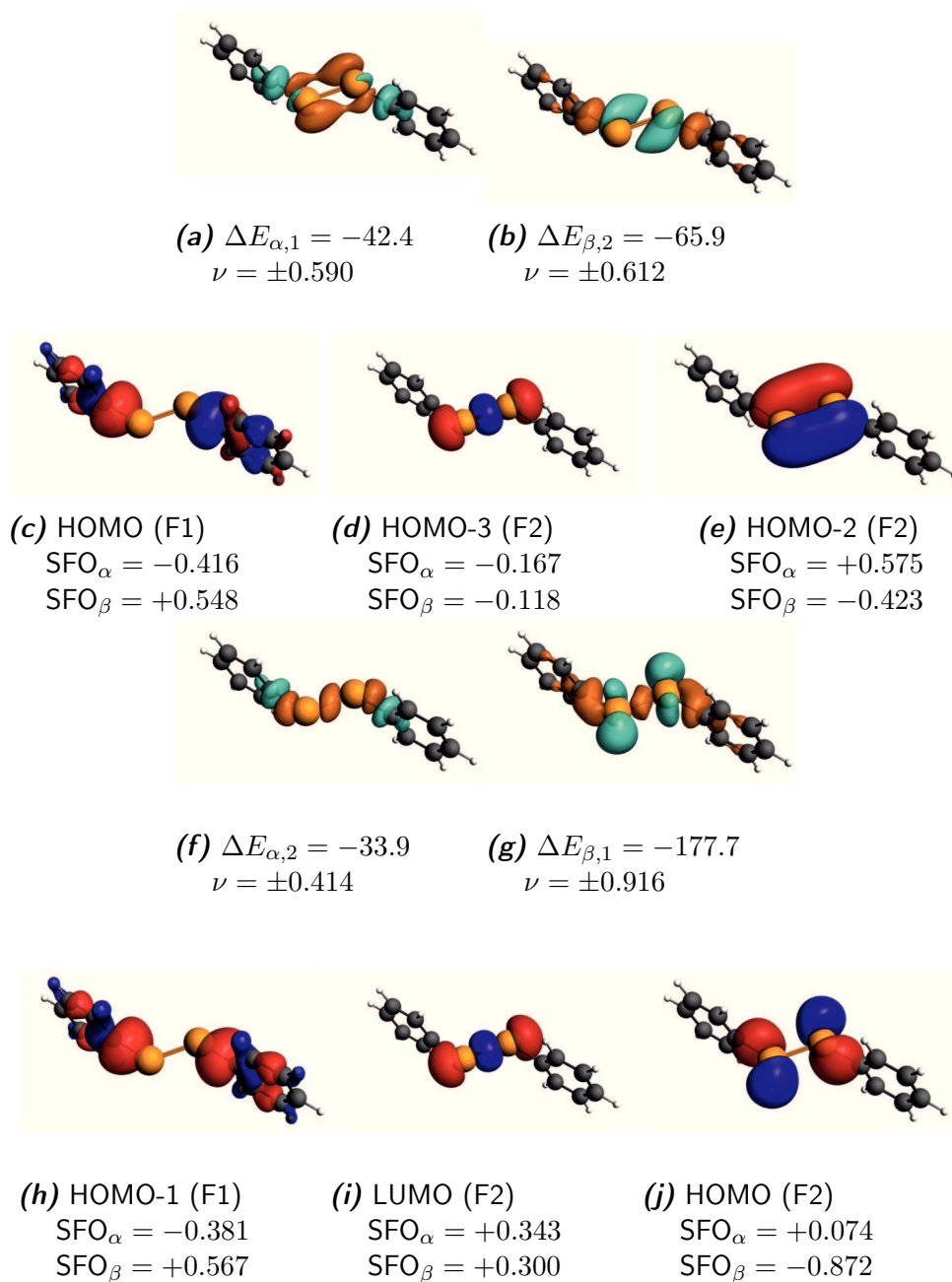


(j)  $\Delta E_{\alpha,3} = -4.9$   $\nu = \pm 0.190$       (k)  $\Delta E_{\beta,3} = -4.3$   $\nu = \pm 0.190$       (l) LUMO+2 (F1)      (m) HOMO-2 (F2)  
 $\text{SFO}_{\alpha} = +0.058$        $\text{SFO}_{\alpha} = -0.048$   
 $\text{SFO}_{\beta} = +0.058$        $\text{SFO}_{\beta} = -0.048$

**Abbildung 94.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Ph}_2$  in der Struktur **D2-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 95.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Ph}_2$  in der Struktur **D1-planar**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 96.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ge}_2$  und  $\text{Ph}_2$  in der Struktur **D1-senkrecht**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



## 8.2 Vergleich der Ergebnisse der EDA-NOCV mit TPSS und BP86

Da die Optimierung mit TPSS und Turbomole erfolgte und die EDA-NOCV mit BP86, muss überprüft werden, ob die Ergebnisse konsistent sind.

**Tabelle 50:** Vergleich der EDA-NOCV von TPSS und BP86 für **TS1-2** von  $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ .

	TPSS		BP86	
$E_{Int}$	-16.2		-15.5	
$E_{Disp}$	-1.3		-1.5	
$E_{Pauli}$	120.7		121.7	
$E_{Elstat}$	-58.5	43.14%	-58.4	43.04%
$E_{Orb}$	-77.1	56.86%	-77.3	56.96%
$E_{1,L_2E_2 \rightarrow H_2}$	-52.2	67.7%	-50.0	64.7%
$E_{2,L_2E_2 \leftarrow H_2}$	-18.8	24.4%	-18.0	23.3%
MetaGGA	2.9	-3.80%		
$E_{rest}$	-9.0	11.7%	-9.3	12.0%

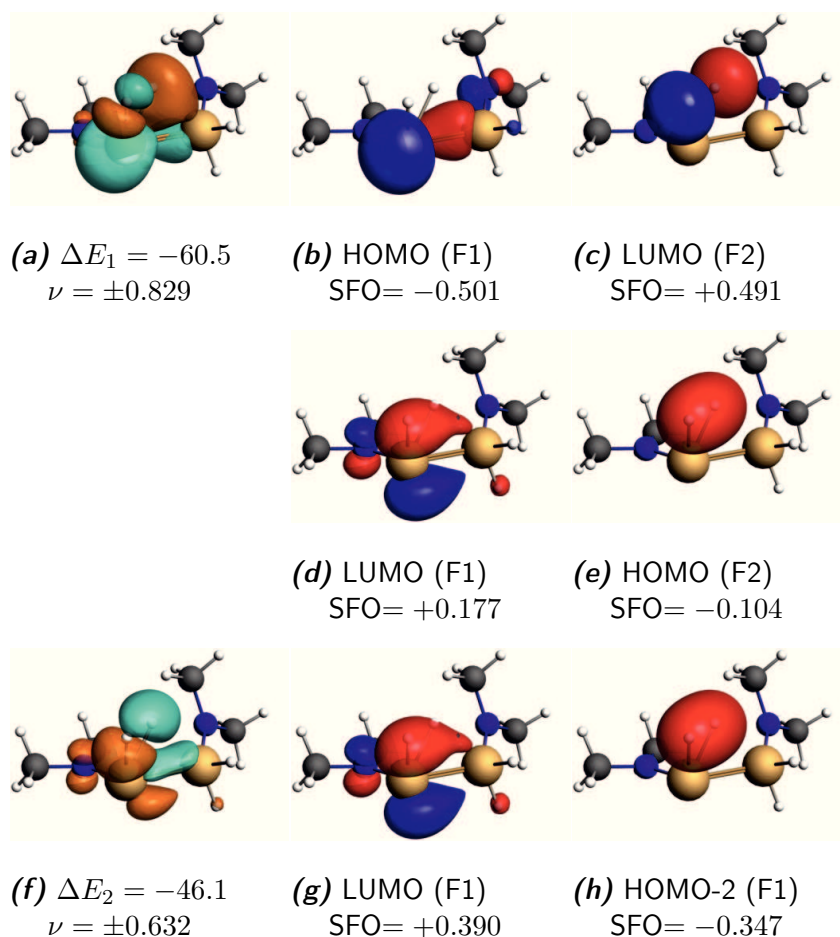
**Tabelle 51:** Vergleich der EDA-NOCV von TPSS und BP86 für **TS4-5** von  $\text{MeGeGeMe}$ .

	TPSS		BP86	
$E_{Int}$	-28.9		-25.0	
$E_{Disp}$	-0.8		-0.8	
$E_{Pauli}$	106.9		107.9	
$E_{Elstat}$	-52.6	38.96%	-52.4	39.67%
$E_{Orb}$	-82.4	61.04%	-79.7	60.33%
$E_{1,L_2E_2 \rightarrow H_2}$	-37.4	45.4%	-40.4	50.7%
$E_{2,L_2E_2 \leftarrow H_2}$	-35.2	42.8%	-30.2	37.9%
MetaGGA	-0.6	0.7%		
$E_{rest}$	-9.8	11.9%	-9.1	11.4%

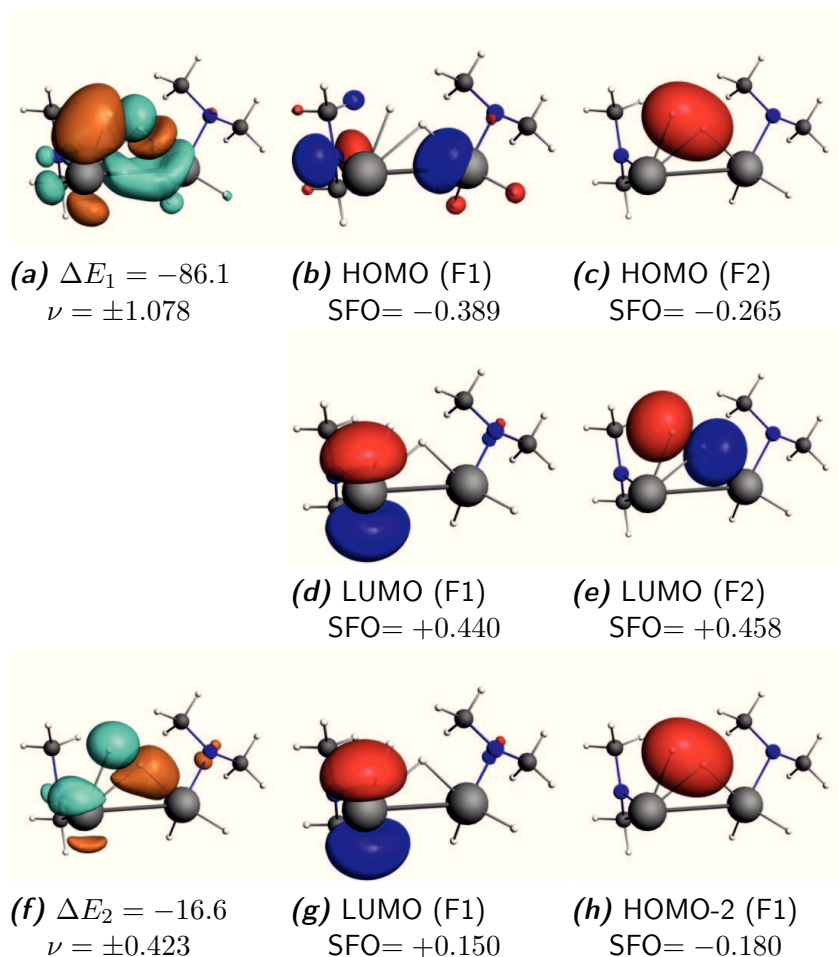
Wie aus dem Vergleich der Ergebnisse der EDA-NOCV von TPSS und BP86 ersichtlich ist, weichen die Ergebnisse nur geringfügig voneinander ab (Tabelle 50 und 51). Es ist somit möglich, eine EDA-NOCV Analyse mit BP86 mit der Geometrie von TPSS durchzuführen.

### 8.3 Zusätzliche Ergebnisse der EDA-NOCV von TS3-6+7

Bei der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SiSiNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SnSnNMe}_2$  ist eine eindeutige Zuordnung der ersten Deformationsdichte nicht möglich (Abbildung 97 und 98). Die Stärke dieser beiden Donierungen ist bei  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SiSiNMe}_2$  am ausgeprägtesten, nimmt bei  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  ab und steigt bei  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SnSnNMe}_2$  wieder an. Es ist zu beobachten, dass die Donierung vom HOMO des Wasserstoffs in das LUMO von  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{EENMe}_2$  für  $\text{E}=\text{Si}$  am stärksten ist. Bei  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SiSiNMe}_2$  nähert sich das Wasserstoffmolekül dem unterkoordinierten Germaniumatom, während bei  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SnSnNMe}_2$  die Annäherung eher an die E–E Bindung stattfindet.

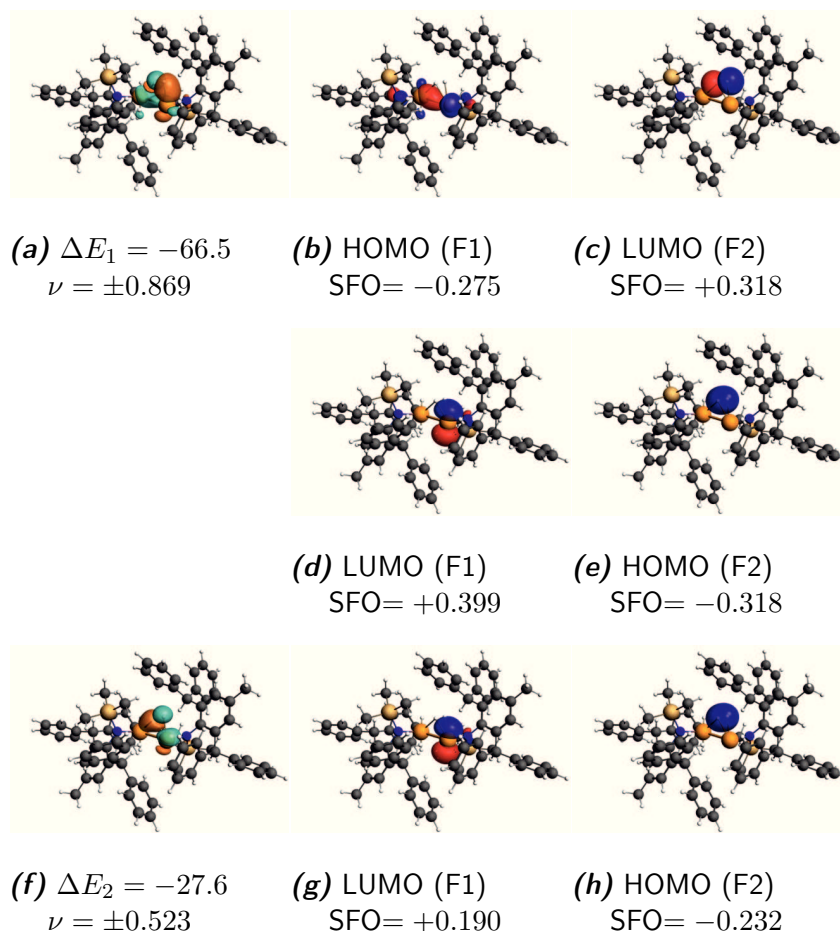


**Abbildung 97.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SiSiNMe}_2$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-6-7**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



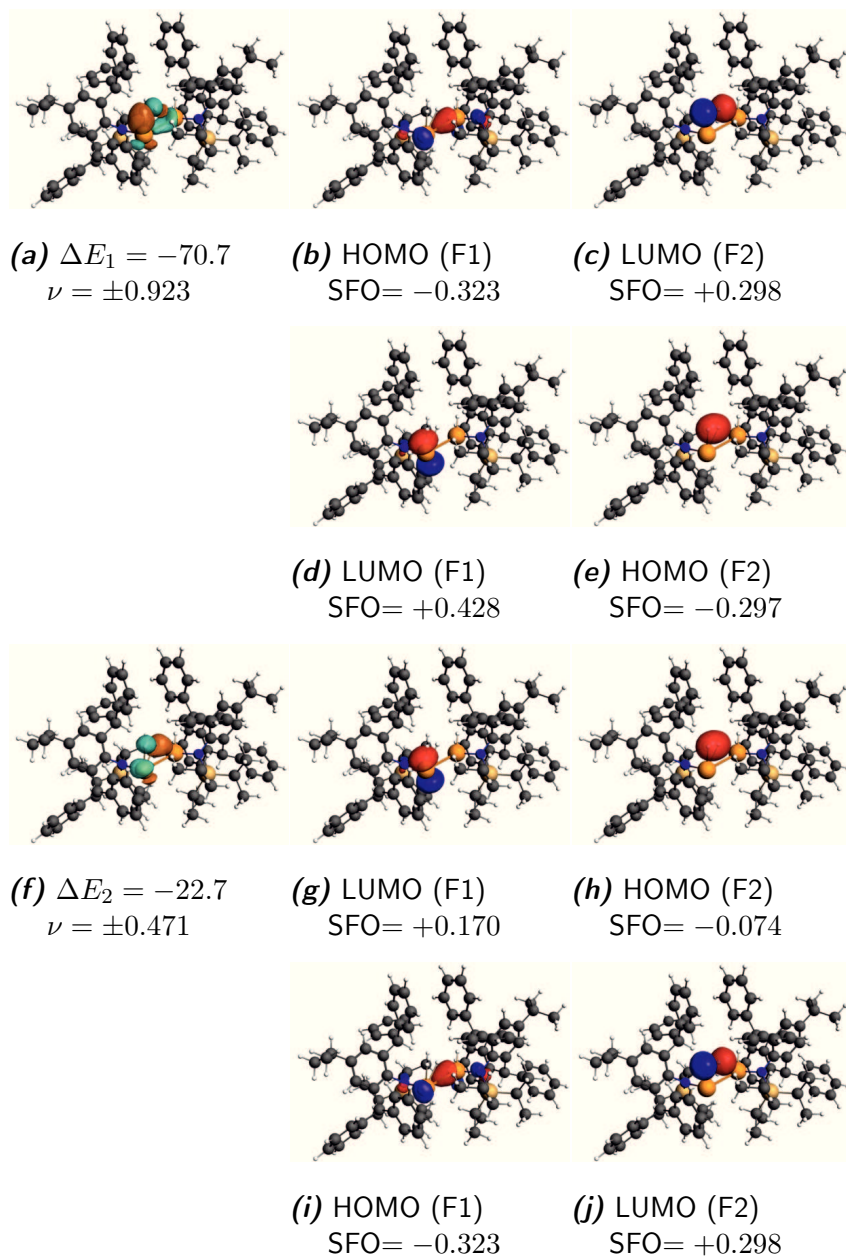
**Abbildung 98.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{SnSnNMe}_2$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-6-7**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

Bei der Reaktion von  $L^*GeGeL^*$ ,  $L^\dagger GeGeL^\dagger$  und  $L^\dagger SnSnL^\dagger$  mit Wasserstoff zeigt die EDA-NOCV die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen des Wasserstoffs und denen von  $L^*H_2GeGeL^*$ ,  $L^\dagger H_2GeGeL^\dagger$  bzw.  $L^\dagger H_2SnSnL^\dagger$  (Abbildung 99, 100 und 101).

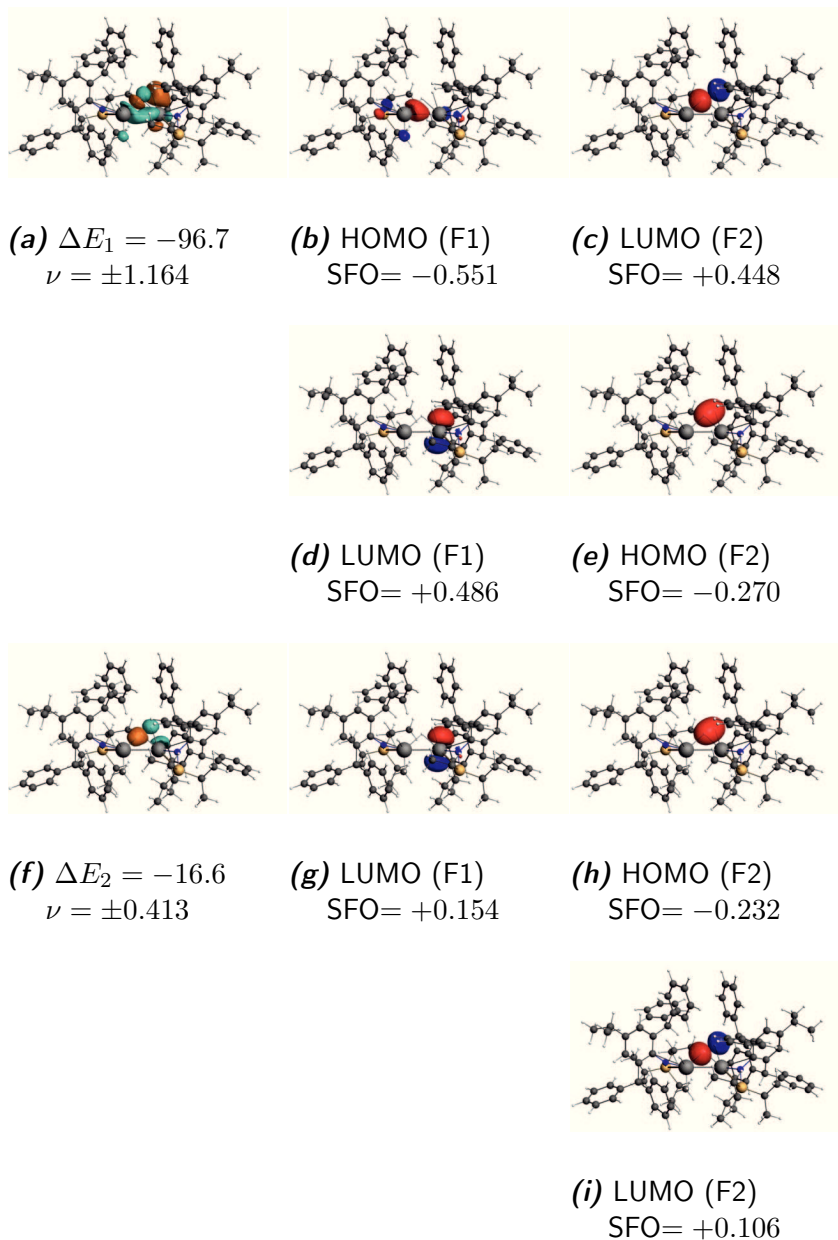


**Abbildung 99.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^*H_2GeGeL^*$  und  $H_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-6-7**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangenen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

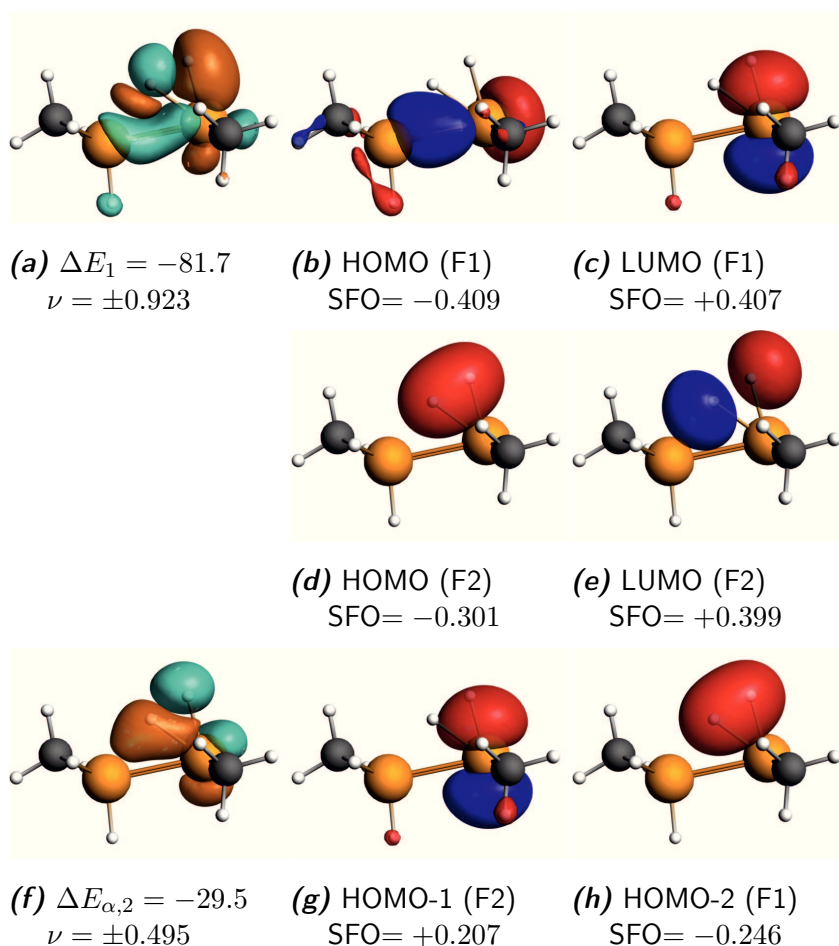
Die Deformationsdichten von **TS3-6+7** der Reaktion von  $MeGeGeMe$  mit Wasserstoff zeigen die Donierung von Elektronendichte vom HOMO von  $MeH_2GeGeMe$  in das LUMO des Wasserstoffs und die Donierung vom HOMO des Wasserstoffs in das LUMO von  $MeH_2GeGeMe$  (Abbildung 102). Beide Deformationsdichten tragen zusammen mit  $-101.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  zur Gesamtwechselwirkung bei. Bei  $Ar'GeGeAr'$  beträgt die Energie dieser beiden Wechselwirkungen  $-106.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Abbildung 103).



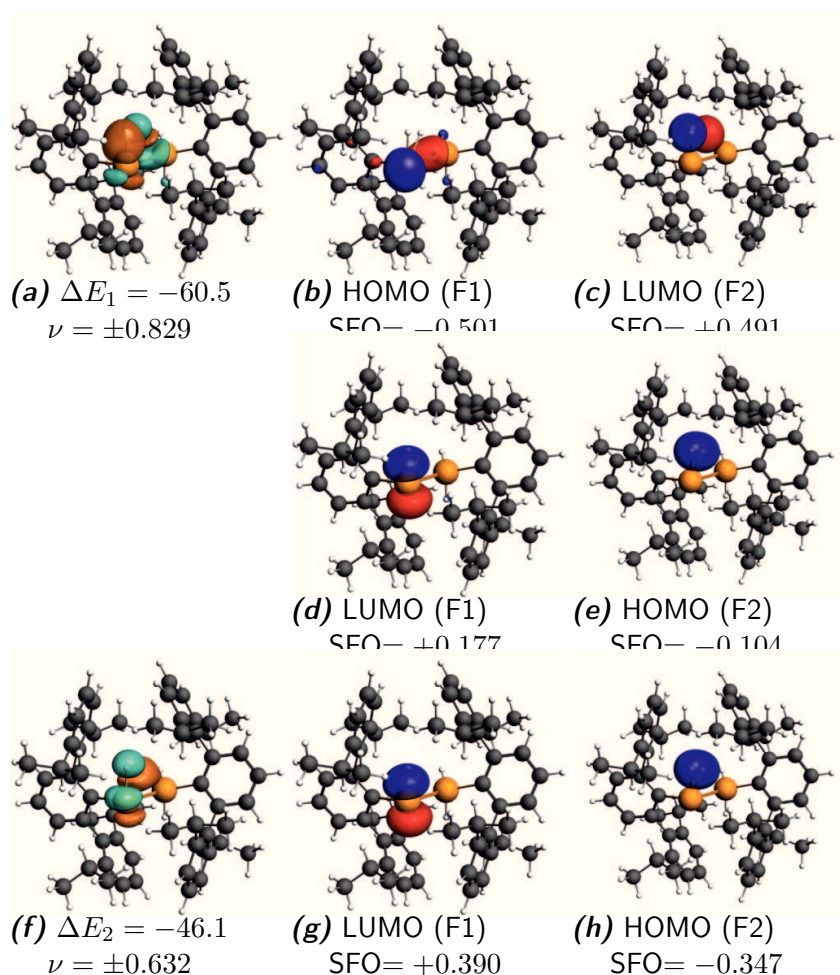
**Abbildung 100.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^\dagger H_2 GeGe L^\dagger$  und  $H_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-6-7**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 101.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^\dagger H_2 Sn Sn L^\dagger$  und  $H_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-6-7**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 102.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{MeH}_2\text{GeGeMe}$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-6-7**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

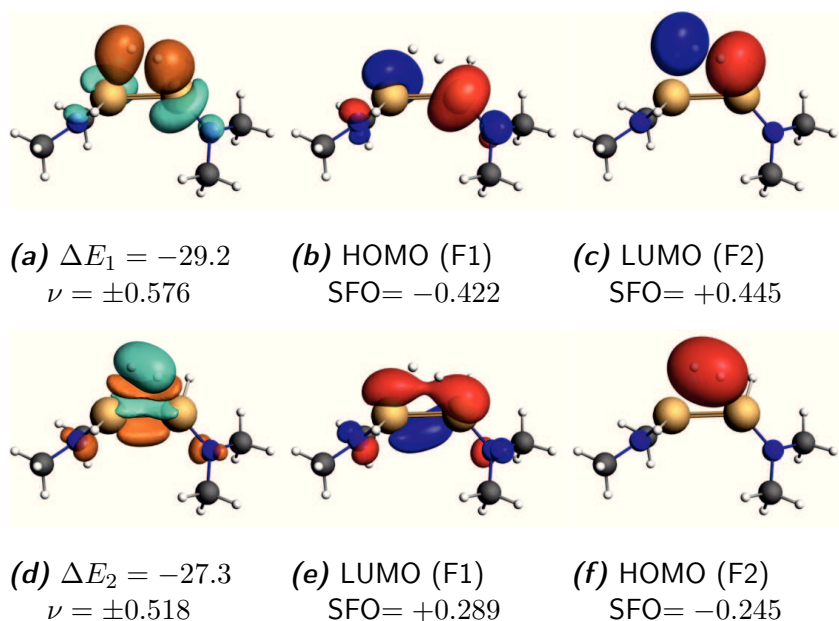


**Abbildung 103.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ar}'\text{H}_2\text{GeGeAr}'$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS3-6-7**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in e.



## 8.4 Zusätzliche Ergebnisse der EDA-NOCV von TS4-5

Im Übergangszustand **TS4-5** der Reaktion  $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$  mit Wasserstoff ergibt die EDA-NOCV Analyse für die Donierung von  $\text{Me}_2\text{NHSiSiHNMe}_2$  in das leere Orbital des Wasserstoffs einen Energiewert von  $-29.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und für die Donierung vom Wasserstoff in das LUMO von  $\text{Me}_2\text{NHSiSiHNMe}_2$  einen Energiebeitrag von  $-27.3 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Abbildung 104).

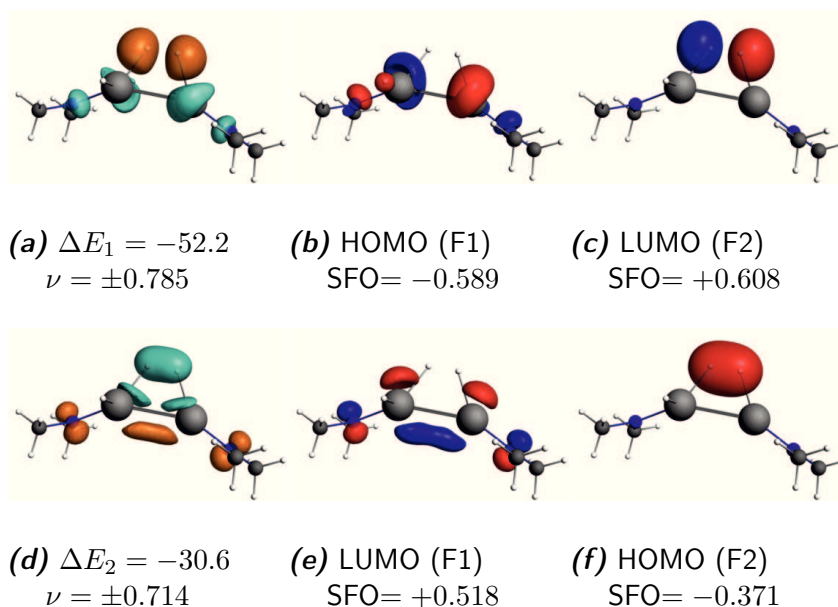


**Abbildung 104.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NHSiSiHNMe}_2$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS4-5**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangenen Bereich verschoben. Energien in  $\text{kcal/mol}$ . Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

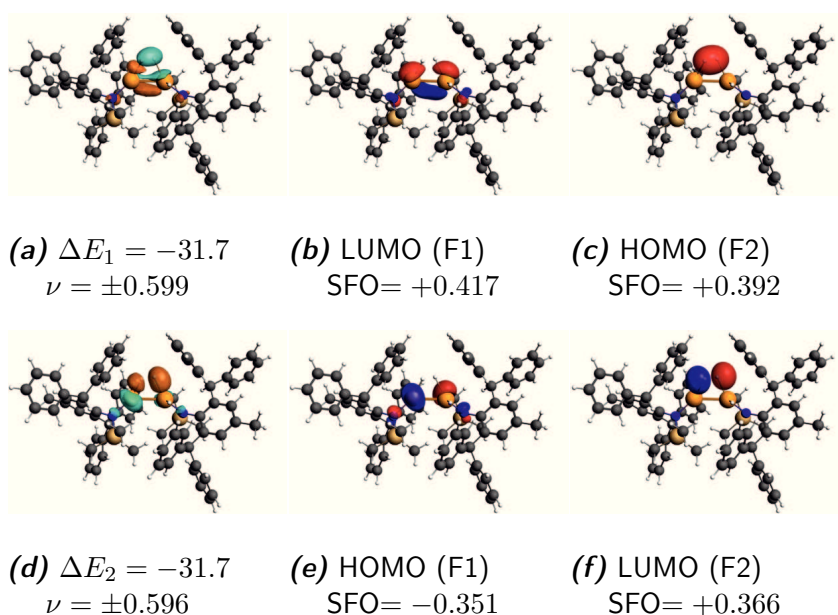
Für  $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$  beträgt der Energiewert der Donierung in das leere Orbital des Wasserstoffs  $-52.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und die umgekehrte Donierung  $-30.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  (Abbildung 105).

Bei  $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$  werden sowohl 0.6 Elektronen von  $\text{L}^*\text{HGeGeHL}^*$  zum Wasserstoff, als auch vom Wasserstoff zu  $\text{L}^*\text{HGeGeHL}^*$  doniert (Abbildung 106). Die zugehörigen Deformationsdichten tragen mit jeweils  $31.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$  zum Orbitalterm bei.

Bei  $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$  war die EDA-NOCV nicht in der Lage, die Donierungen eindeutig zu trennen, sodass bei beide Deformationsdichten sowohl Anteile an der Donierung von Elektronendichte zum Wasserstoff, als auch Anteile an der Donierung zu



**Abbildung 105.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Me}_2\text{NHSnSnHNMe}_2$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS4-5**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



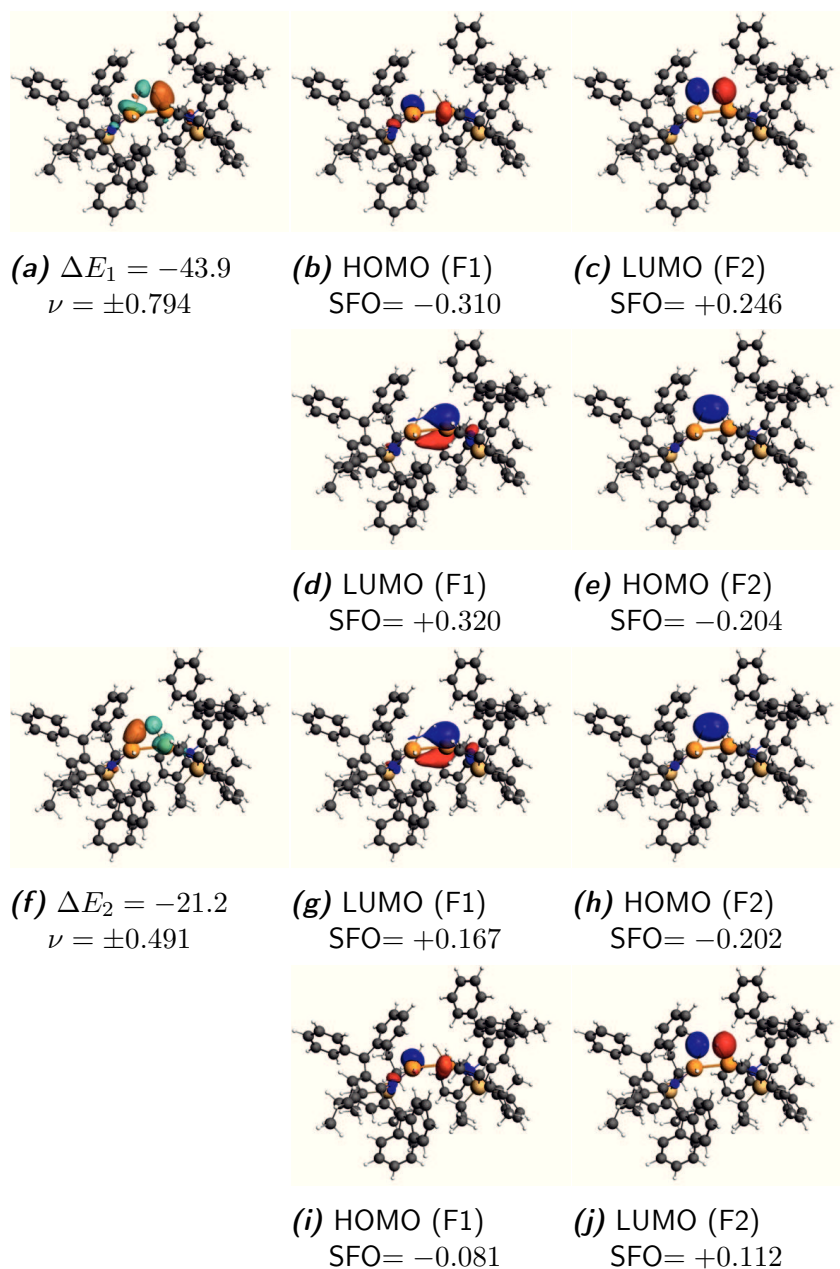
**Abbildung 106.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{L}^*\text{HGeGeHL}^*$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS4-5**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .

$L^{\dagger}HGeGeHL^{\dagger}$  aufweisen (Abbildung 107). Der Energiewert beider Deformationsdichten beträgt  $65.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und ist somit in etwa gleich groß wie bei  $L^*GeGeL^*$ .

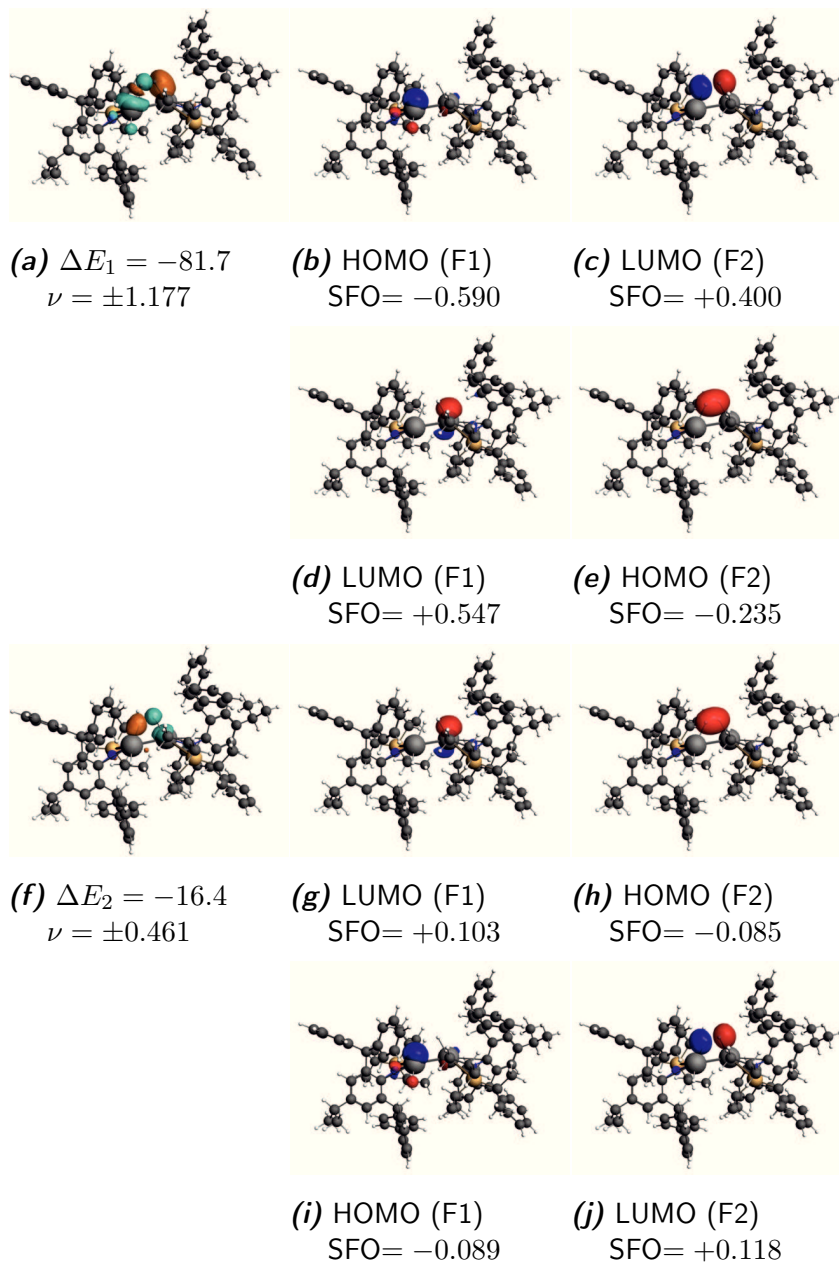
Auch bei  $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$  war eine eindeutige Trennung von beiden Donierungen nicht möglich (Abbildung 108). Die Stärke der Wechselwirkung mit insgesamt  $98.1 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

Bei  $MeGeGeMe$  lässt sich die Donierung zum LUMO des Wasserstoffs und aus dem HOMO des Wasserstoffs wieder trennen (Abbildung 109). Dabei beträgt der Energiewert der Donierung vom Wasserstoff in das LUMO von  $MeHGeGeHMe$   $-21.6 \text{ kcal/mol}^{-1}$  und die Donierung in das LUMO des Wasserstoffs  $-22.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .

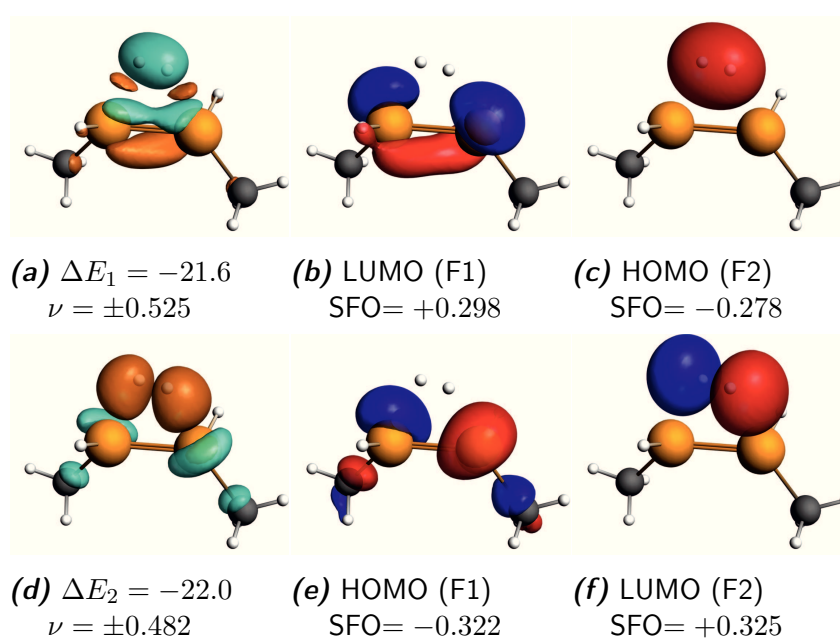
Die EDA-NOCV liefert für  $Ar'GeGeAr'$  keine eindeutige Zuordnung der beiden Donierungen (Abbildung 110). Der Energiebeitrag der ersten Deformationsdichte beträgt  $-63.7 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Die zweite Deformationsdichte, welche hauptsächlich aus der Donierung von Elektronendichte in das LUMO von  $Ar'HGeGeHAr'$  besteht, hat einen Energiewert von  $-51.0 \text{ kcal/mol}^{-1}$ .



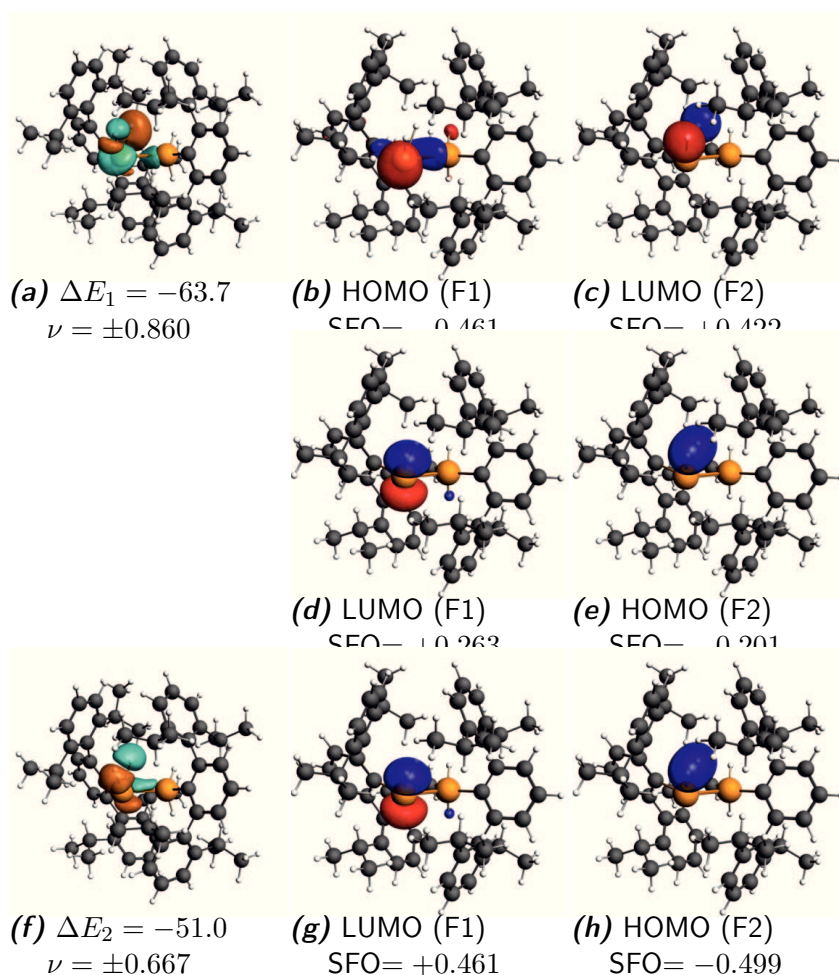
**Abbildung 107.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^\dagger HGeGeHL^\dagger$  und  $H_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS4-5**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 108.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $L^\dagger HSnSnHL^\dagger$  und  $H_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS4-5**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 109.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten MeHGeGeHMe und H<sub>2</sub> in der Struktur des Übergangszustandes TS4-5. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in  $e$ .



**Abbildung 110.** Die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Bindungsbildung zwischen den Fragmenten  $\text{Ar}'\text{HGeGeHAr}'$  und  $\text{H}_2$  in der Struktur des Übergangszustandes **TS4-5**. Bei der Bindungsbildung wird Elektronendichte vom türkisen Bereich in den orangen Bereich verschoben. Energien in kcal/mol. Eigenwerte  $\nu$  in e.

## **8.5 Absolute Energien und Geometrien der berechneten Verbindungen**

Die Energien und Geometrien aller in dieser Arbeit berechneten Strukturen sind auf der beiliegenden CD der Printausgabe enthalten.



## Literaturverzeichnis

- [1] J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8611–8614.
- [2] G. Frenking, M. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5922–5925.
- [3] J. A. Gámez, M. Hermann, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2493–2501.
- [4] T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10199–10203.
- [5] M. Hermann, C. Goedecke, C. Jones, G. Frenking, *Organometallics* **2013**, *32*, 6666–6673.
- [6] K. C. Mondal, H. W. Roesky, B. Dittrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, A. Meents, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15990–15993.
- [7] P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. Hermann, G. Frenking, S. Demeshko, F. Meyer, A. C. Stückl, J. H. Christian, N. S. Dalal, L. Ungur, L. F. Chibotaru, K. Pröpper, A. Meents, B. Dittrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11817–11821.
- [8] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3028–3031.
- [9] K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, R. R. Aysin, L. A. Leites, S. Neudeck, J. Lübben, B. Dittrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8919–8922.
- [10] K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, E. Carl, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Hermann, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1770–1773.
- [11] M. Hermann, C. Jones, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6482–6490.

- [12] N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4089–4094.
- [13] T. J. Hadlington, J. Li, M. Hermann, A. Davey, G. Frenking, C. Jones, *Organometallics* **2015**, *34*, 3175–3185.
- [14] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Sci.* **2015**, DOI 10.1039/C5SC03376D.
- [15] M. R. Hermann, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, Germany, **2012**.
- [16] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Auflage: International ed of 7th revised ed, Pearson, Boston, **2013**, 720 S.
- [17] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Auflage: 2. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, **2004**, 618 S.
- [18] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory 2e*, Auflage: 2. Auflage, John Wiley & Sons, Weinheim; New York, **2001**, 320 S.
- [19] A. Szabo, J. Szabo, Chemistry, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Auflage: Revised., Dover Publ Inc, Mineola, N.Y, **1996**, 480 S.
- [20] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Auflage: 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2001**, 936 S.
- [21] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry: Second Edition*, Auflage: 2. Auflage, JW, Chichester, England ; Hoboken, NJ, **2011**, 620 S.
- [22] T. Helgaker, J. Olsen, P. Jorgensen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Reprint, John Wiley & Sons Inc, Chichester ; New York, **2013**.
- [23] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 361–376.
- [24] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [25] D. R. Hartree, *Math Proc Cam Phil Soc* **1928**, *24*, 89–110.
- [26] D. R. Hartree, *Math Proc Cam Phil Soc* **1928**, *24*, 111–132.
- [27] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126–148.
- [28] J. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293–1322.

- 
- [29] C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.
- [30] G. G. Hall, *Proc R Soc Lond* **1951**, *205*, 541–552.
- [31] C. Moeller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [32] E. A. Hylleraas, *Z. Physik* **1929**, *54*, 347–366.
- [33] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1928**, *31*, 333–343.
- [34] A. Köhn, D. P. Tew, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174117.
- [35] L. Kong, F. A. Bischoff, E. F. Valeev, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 75–107.
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864–871.
- [37] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133–1138.
- [38] J. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390.
- [39] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [40] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [41] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [42] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [43] Y. B. Ruiz-Blanco, Y. Marrero-Ponce, W. Paz, Y. García, J. Salgado, *J. Theor. Biol.* **2013**, *321*, 44–53.
- [44] K. E. Riley, P. Hobza, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 927–936.
- [45] N. Kurita, H. Sekino, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 139–146.
- [46] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Physik* **1930**, *60*, 491–527.
- [47] F. London, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8b–26.
- [48] S. Grimme, *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *1*, 211–228.
- [49] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [50] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [51] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [52] F. O. Kannemann, A. D. Becke, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1081–1088.
- [53] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104.

- [54] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [55] S. Grimme, M. Steinmetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16031–16042.
- [56] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955–9964.
- [57] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073005.
- [58] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio, R. Car, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 236402.
- [59] L. Kronik, A. Tkatchenko, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3208–3216.
- [60] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154101.
- [61] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154104.
- [62] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101.
- [63] M. D. Wodrich, D. F. Jana, P. v. R. Schleyer, C. Corminboeuf, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11495–11500.
- [64] S. N. Steinmann, C. Corminboeuf, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3567–3577.
- [65] E. B. Guidez, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2161–2168.
- [66] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 081101.
- [67] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.
- [68] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [69] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- [70] H. B. Schlegel, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 790–809.
- [71] H. B. Schlegel, *J Comp Chem* **1982**, *3*, 214–218.
- [72] D. L. BUNKER in *Methods in Computational Physics: Advances in Research and Applications*, (Hrsg.: S. F. R. BERNI ALDER), Atomic and Molecular Scattering, Elsevier, **1971**, S. 287–325.
- [73] K. Morokuma, *O J Chem Phys* **1971**, *55*, 1236–1244.

- 
- [74] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [75] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558–1565.
- [76] M. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [77] A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1933–1939.
- [78] B. O. Roos, P.-Å. Malmqvist, L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17000–17006.
- [79] B. Roos, A. Borin, L. Gagliardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1469–1472.
- [80] A. C. Borin, J. P. Gobbo, B. O. Roos, *Chem. Phys., Theoretical Spectroscopy and its Impact on Experiment (in honour of Sigrid D. Peyerimhoff)* **2008**, *343*, 210–216.
- [81] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [82] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, Incorporated, **1923**.
- [83] P. D. Singh, W. F. Huebner, D. C. Boice, I. Konno, E. S. Jr in *Astrochemistry of Cosmic Phenomena*, (Hrsg.: P. D. Singh), International Astronomical Union 150, Springer Netherlands, **1992**, S. 447–448.
- [84] N. Wehres, C. Romanzin, H. Linnartz, H. Van Winckel, A. G. G. M. Tielens, *Astron. Astrophys.* **2010**, *518*, A36.
- [85] T. Takeno, *Turbulence and Molecular Processes in Combustion*, Elsevier, **2012**.
- [86] T. Hori, *Z. Physik* **1934**, *88*, 495–510.
- [87] O. G. Landsverk, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 769–777.
- [88] V. M. Blunt, H. Lin, O. Sorkhabi, W. M. Jackson, *J. Mol. Spectrosc.* **1995**, *174*, 274–276.
- [89] S. P. Souza, B. L. Lutz, *The Astrophysical Journal Letters* **1977**, *216*, L49–L51.
- [90] T. P. Snow, Jr., *Astrophys. J.* **1978**, *220*, L93.
- [91] D. L. Lambert, Y. Sheffer, S. R. Federman, *Astrophys. J.* **1995**, *438*, 740.

- [92] D. L. Kokkin, N. J. Reilly, C. W. Morris, M. Nakajima, K. Nauta, S. H. Kable, T. W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 231101.
- [93] S. Schlemmer, T. Giesen, H. Mutschke, *Laboratory Astrochemistry: From Molecules Through Nanoparticles to Grains*, John Wiley & Sons, **2015**.
- [94] C. W. B. Jr, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2919–2924.
- [95] J. Hutter, H. P. Luethi, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 750–756.
- [96] C. D. Sherrill, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 124104.
- [97] T. W. Schmidt, G. B. Bacskay, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 234310.
- [98] L. T. Xu, T. H. Dunning, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 195–201.
- [99] M. Mottet, P. Tecmer, K. Boguslawski, Ö. Legeza, M. Reiher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8872–8880.
- [100] O. Krechkivska, G. B. Bacskay, T. P. Troy, K. Nauta, T. D. Kreuscher, S. H. Kable, T. W. Schmidt, *J. Phys. Chem. A* **2015**, DOI 10.1021/acs.jpca.5b05685.
- [101] A. Van Orden, R. J. Saykally, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2313–2358.
- [102] W. Weltner, R. J. Van Zee, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1713–1747.
- [103] G. B. B. Damian L. Kokkin, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, pages.
- [104] P. Su, J. Wu, J. Gu, W. Wu, S. Shaik, P. C. Hiberty, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 121–130.
- [105] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. Su, H. S. Rzepa, P. C. Hiberty, *Nat Chem* **2012**, *4*, 195–200.
- [106] S. Shaik, H. S. Rzepa, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3020–3033.
- [107] D. Danovich, S. Shaik, H. S. Rzepa, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5926–5928.
- [108] D. Danovich, P. C. Hiberty, W. Wu, H. S. Rzepa, S. Shaik, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6220–6232.
- [109] C. J. Wu, E. A. Carter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8352–8363.

- 
- [110] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schuetz, *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **MAR-APR 2012**, 2, 242–253.
- [111] MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others, see <http://www.molpro.net>.
- [112] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 5053–5063.
- [113] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 115, 259–267.
- [114] T. H. D. Jr, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007–1023.
- [115] T. Shiozaki, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 184104.
- [116] T. Shiozaki, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 141103.
- [117] K. A. Peterson, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 084102.
- [118] G. Herzberg, K.-P. Huber, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, **1979**.
- [119] C. E. Moore, *Evaluated Data in Atomic Physics, (NIST compilation)*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1993**.
- [120] B. Ruscic, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 7810–7837.
- [121] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 128–131.
- [122] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 710–714.
- [123] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102., stark umgearb. u. verb., Gruyter, **19. März 2007**.
- [124] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 828–856.
- [125] J. Goubeau, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 77–82.
- [126] P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 232–245.
- [127] L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 529–577.
- [128] M. C. Kuchta, G. Parkin, *Coordin. Chem. Rev.* **1998**, 176, 323–372.
- [129] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463–3504.
- [130] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3877–3923.

- [131] Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1023–1031.
- [132] P. P. Power, *Organometallics* **2007**, *26*, 4362–4372.
- [133] E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064.
- [134] Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, R. H. Herber, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 461–468.
- [135] C. A. Caputo, P. P. Power, *Organometallics* **2013**, *32*, 2278–2286.
- [136] H. Lischka, H. J. Koehler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6646–6649.
- [137] J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 603–609.
- [138] J. Kalcher, A. Sax, G. Olbrich, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *25*, 543–552.
- [139] H.-J. Köhler, H. Lischka, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *112*, 33–40.
- [140] R. S. Grev, H. F. S. Iii, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7990–7998.
- [141] M. M. Law, J. T. Fraser-Smith, C. U. Perotto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6922–6936.
- [142] M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 413–416.
- [143] M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck, J.-L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7984–7989.
- [144] X. F. Wang, L. Andrews, G. P. Kushto, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5809–5816.
- [145] X. F. Wang, L. Andrews, G. V. Chertihin, P. F. Souter, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6302–6308.
- [146] X. F. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6581–6587.
- [147] M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *J. Mol. Spectrosc.* **2003**, *222*, 248–254.
- [148] M. M. Law, C. U. Perotto, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 064308.
- [149] M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6290–6299.
- [150] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524–3525.



- 
- [151] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785–1787.
- [152] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930–5931.
- [153] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18622–18625.
- [154] G. H. Spikes, J. C. Fettingner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [155] L. Zhao, F. Huang, G. Lu, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8856–8868.
- [156] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision C.01, **2009**.
- [157] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214–218.
- [158] X. Li, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 835–839.
- [159] TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.

- [160] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [161] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [162] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [163] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta.* **1997**, *97*, 119–124.
- [164] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [165] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [166] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538.
- [167] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.
- [168] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [169] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [170] ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [171] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [172] ADF-GUI 2009.01, SCM, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [173] M. Brela, A. Michalak, P. P. Power, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2325–2332.
- [174] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [175] H. Sorek, A. Rudi, S. Gueta, F. Reyes, M. J. Martin, M. Akin, E. Gaydou, J. Vacelet, Y. Kashman, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8838–8843.
- [176] K. Nagasawa, Y. Hashimoto, *Chem Record* **2003**, *3*, 201–211.
- [177] S. W. Yang, T. M. Chan, S. A. Pomponi, G. D. Chen, A. E. Wright, M. Patel, V. Gullo, B. Pramanik, M. Chu, *J. Antibiot.* **2003**, *56*, 970–972.

- 
- [178] S. Li, Y. Lin, H. Xie, S. Zhang, J. Xu, *Org. Lett.* **2006**, 8, 391–394.
- [179] T. Tashiro, *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286, 63–87.
- [180] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 3659–3676.
- [181] C. Mattheis, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Agarwal, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 994–999.
- [182] C. Mattheis, H. Wang, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Agarwal, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 707–716.
- [183] M. C. Schwarzer, Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg, Germany, **2013**.
- [184] M. Hermann, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Erlangen, **2013**.
- [185] M. Hermann, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Wien, **2014**.
- [186] M. Hermann, G. Frenking in Book of Abstracts, World Association of Theoretical and Computational Chemists, Santiago de Chile, **2014**.
- [187] M. Hermann, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Potsdam, **2015**.



# Abbildungsverzeichnis

1	Reaktion von Ethin über HCC zu $C_2$ . . . . .	35
2	Koeffizienten der wichtigsten elektronischen Konfigurationen von $C_2$ . . .	38
3	Potentialkurve von $C_2$ , Ethan, Ethen und Ethin. . . . .	39
4	Übersicht über die auf der Potentialhyperfläche gefundenen Strukturen.	46
5	Unterschiede in der Wechselwirkung der HE-Fragmente in den Strukturen <b>A</b> , <b>D1</b> und <b>D2</b> . . . . .	47
6	Die Grenzorbitale (BP86+D3BJ/TZVPP) von MeGeGeMe in der Struktur <b>D2</b> . . . . .	50
7	Die Grenzorbitale (BP86+D3BJ/TZVPP) von MeGeGeMe in der Struktur <b>D1</b> . . . . .	50
8	Die Deformationsdichte der GeMe–GeMe-Bindungsbildung von MeGeGeMe in der Struktur <b>D1</b> . . . . .	52
9	Die Deformationsdichte der L–Ge-Bindungsbildung von MeGeGeMe in der Struktur <b>D1</b> . . . . .	54
10	Die Deformationsdichte der MeGe–GeMe-Bindungsbildung von MeGeGeMe in der Struktur <b>D2</b> . . . . .	55
11	Die Deformationsdichte der L–Ge-Bindungsbildung von $Ge_2Me_2$ in der Struktur <b>D2</b> . . . . .	55
12	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $Me_2NGeGeNMe_2$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	57
13	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $Me_2NGeGeNMe_2$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	57
14	Die Deformationsdichte der $GeNMe_2$ – $GeNMe_2$ -Bindungsbildung von $Me_2NGeGeNMe_2$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	58

15	Die Deformationsdichte der $\text{GeNMe}_2\text{--GeNMe}_2$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	59
16	Die Deformationsdichte der $\text{GeNMe}_2\text{--GeNMe}_2$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	60
17	Die Deformationsdichte der $\text{L--Ge}$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	61
18	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	63
19	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	64
20	Die Deformationsdichte der $\text{SiL--SiL}$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	65
21	Die Deformationsdichte der $\text{SiNMe}_2\text{--SiNMe}_2$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	65
22	Die Deformationsdichte der $\text{L--Si}$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	67
23	Die Deformationsdichte der $\text{SiL--SiL}$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	68
24	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	69
25	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	70
26	Die Deformationsdichte der $\text{SnNMe}_2\text{--SnNMe}_2$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	71
27	Die Deformationsdichte der $\text{SnL--SnL}$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	71
28	Die Deformationsdichte der $(\text{NMe}_2)_2\text{--Sn}$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	73
29	Die Deformationsdichte der $\text{SnL--SnL}$ -Bindungsbildung von $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ in der Struktur <b>D2-senkrecht</b> . . . . .	74

---

30	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von Ar'GeGeAr' in der Struktur <b>D1-planar</b> . . . . .	76
31	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von Ar'GeGeAr' in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	76
32	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von Ar'GeGeAr' in der Struktur <b>D2-senkrecht</b> . . . . .	77
33	Die Deformationsdichte der GeAr'-GeAr'-Bindungsbildung von Ar'GeGeAr' in der Struktur <b>D1-planar</b> . . . . .	79
34	Die Deformationsdichte der GeAr'-GeAr'-Bindungsbildung von Ar'GeGeAr' in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	79
35	Die Deformationsdichte der GeAr'-GeAr'-Bindungsbildung von Ar'GeGeAr' in der Struktur <b>D2-senkrecht</b> . . . . .	80
36	Die Deformationsdichte der Ar' <sub>2</sub> -Ge <sub>2</sub> -Bindungsbildung von Ar'GeGeAr' in der Struktur <b>D1-planar</b> . . . . .	81
37	Die Deformationsdichte der Ar' <sub>2</sub> -Ge <sub>2</sub> -Bindungsbildung von Ar'GeGeAr' in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	82
38	Die Deformationsdichte der Ar' <sub>2</sub> -Ge <sub>2</sub> -Bindungsbildung von Ar'GeGeAr' in der Struktur <b>D2-senkrecht</b> . . . . .	83
39	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von L*GeGeL* in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	85
40	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von L*GeGeL* in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	85
41	Die Deformationsdichte der GeL*-GeL*-Bindungsbildung von L*GeGeL* in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	86
42	Die Deformationsdichte der GeL*-GeL*-Bindungsbildung von L*GeGeL* in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	87
43	Die Deformationsdichte der L-Ge-Bindungsbildung von L*GeGeL* in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	89
44	Die Deformationsdichte der GeL*-GeL*-Bindungsbildung von L*GeGeL* in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	90

---

45	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	92
46	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	92
47	Die Deformationsdichte der $GeL^{\dagger}-GeL^{\dagger}$ -Bindungsbildung von $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	93
48	Die Deformationsdichte der $GeL^{\dagger}-GeL^{\dagger}$ -Bindungsbildung von $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	94
49	Die Deformationsdichte der L–Si-Bindungsbildung von $L^{\dagger}GeGeL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D1</b> mit senkrecht stehenden $L^{\dagger}_2$ -Gruppen. . . . .	96
50	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	97
51	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	98
52	Die Deformationsdichte der $L^{\dagger}Si-SiL^{\dagger}$ -Bindungsbildung von $L^{\dagger}SiSiL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	99
53	Die Deformationsdichte der $L^{\dagger}Si-SiL^{\dagger}$ -Bindungsbildung von $L^{\dagger}SiSiL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	99
54	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	100
55	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	101
56	Die Deformationsdichte der $L^{\dagger}Sn-SnL^{\dagger}$ -Bindungsbildung von $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	102
57	Die Deformationsdichte der $L^{\dagger}Sn-SnL^{\dagger}$ -Bindungsbildung von $L^{\dagger}SnSnL^{\dagger}$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	102
58	Energiedifferenz zwischen der Struktur <b>D1</b> und <b>D2</b> . . . . .	103
59	Wechselwirkungsenergie und Dispersionsenergie der Ditetrelene. . . . .	104
60	Orbitalwechselwirkung der Ditetrelene. . . . .	105
61	Energieprofil für die Reaktion von $Me_2NGeGeNMe_2$ mit $H_2$ . . . . .	109



---

62	Energieprofil für die Reaktion von $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ , $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2$ mit $\text{H}_2$ . . . . .	112
63	Energieprofil für die Reaktion von $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ , $\text{L}^*\text{GeGeL}^*$ und $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$ mit $\text{H}_2$ . . . . .	114
64	Energieprofil für die Reaktion von $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ , $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger$ und $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger$ mit $\text{H}_2$ . . . . .	117
65	Energieprofil für die Reaktion von $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2$ , $\text{MeGeGeMe}$ und $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$ mit $\text{H}_2$ . . . . .	118
66	Die Deformationsdichte der $\text{Me}_2\text{NGeGeNMe}_2\text{--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS1-2</b> . . . . .	120
67	Die Deformationsdichte der $\text{Me}_2\text{NSiSiNMe}_2\text{--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS1-2</b> . . . . .	121
68	Die Deformationsdichte der $\text{Me}_2\text{NSnSnNMe}_2\text{--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS1-2</b> . . . . .	122
69	Die Deformationsdichte der $\text{L}^*\text{GeGeL}^*\text{--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS1-2</b> . . . . .	124
70	Die Deformationsdichte der $\text{L}^\dagger\text{GeGeL}^\dagger\text{--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS1-2</b> . . . . .	125
71	Die Deformationsdichte der $\text{L}^\dagger\text{SnSnL}^\dagger\text{--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS1-2</b> . . . . .	125
72	Die Deformationsdichte der $\text{MeGeGeMe--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS1-2</b> . . . . .	128
73	Die Deformationsdichte der $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'\text{--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS1-2</b> . . . . .	129
74	Die Deformationsdichte der $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{GeGeNMe}_2\text{--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-6-7</b> . . . . .	132
75	Die Deformationsdichte der $\text{Me}_2\text{NHGeGeHNMe}_2\text{--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS4-5</b> . . . . .	135
76	Die Deformationsdichte der $\text{MeH}_2\text{GeGeMe--H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-5</b> . . . . .	138

---

---

77	Die Deformationsdichte der $\text{Ar}'\text{H}_2\text{GeGeAr}'\text{-H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-5</b> . . . . .	139
78	Edukte der Polykondensationsreaktion. . . . .	146
79	Benennung der Polyguanidine. . . . .	146
80	Produkte der Kondensation von Guanidin mit Diethylentriamin. . . .	148
81	Zwei Konformere von <b>6<sub>1</sub>-22</b> . . . . .	149
82	Produkte der Kondensation von Guanidin mit Ethylen-Propylen-Triamin. .	150
83	Produkte der Kondensation von Guanidin mit Dipropylentriamin. . . .	152
84	Produkte der Kondensation von Guanidin mit Propylen-Butylen-Triamin. .	153
85	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	II
86	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D2-senkrecht</b> . . . . .	II
87	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D1-planar</b> . . . . .	III
88	Die Grenzorbitale (BP86+D3(BJ)/TZVPP) von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	III
89	Die Deformationsdichte der $\text{GePh-GePh}$ -Bindungsbildung von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D1-planar</b> . . . . .	VI
90	Die Deformationsdichte der $\text{GePh-GePh}$ -Bindungsbildung von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	VII
91	Die Deformationsdichte der $\text{GePh-GePh}$ -Bindungsbildung von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D2-senkrecht</b> . . . . .	VII
92	Die Deformationsdichte der $\text{GePh-GePh}$ -Bindungsbildung von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	VIII
93	Die Deformationsdichte der $\text{GePh-GePh}$ -Bindungsbildung von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D2-planar</b> . . . . .	IX
94	Die Deformationsdichte der $\text{GePh-GePh}$ -Bindungsbildung von $\text{PhGeGePh}$ in der Struktur <b>D2-senkrecht</b> . . . . .	X

---

---

95	Die Deformationsdichte der L–Ge-Bindungsbildung von PhGeGePh in der Struktur <b>D1-planar</b> mit planar stehenden Phenylringen. . . . .	XI
96	Die Deformationsdichte der GePh–GePh-Bindungsbildung von PhGeGePh in der Struktur <b>D1-senkrecht</b> . . . . .	XII
97	Die Deformationsdichte der Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> SiSiNMe <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-6-7</b> . . . . .	XIV
98	Die Deformationsdichte der Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> SnSnNMe <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-6-7</b> . . . . .	XV
99	Die Deformationsdichte der L*H <sub>2</sub> GeGeL*–H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-6-7</b> . . . . .	XVI
100	Die Deformationsdichte der L <sup>†</sup> H <sub>2</sub> GeGeL <sup>†</sup> –H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-6-7</b> . . . . .	XVII
101	Die Deformationsdichte der L <sup>†</sup> H <sub>2</sub> SnSnL <sup>†</sup> –H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-6-7</b> . . . . .	XVIII
102	Die Deformationsdichte der MeH <sub>2</sub> GeGeMe–H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-6-7</b> . . . . .	XIX
103	Die Deformationsdichte der Ar'H <sub>2</sub> GeGeAr'–H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS3-6-7</b> . . . . .	XX
104	Die Deformationsdichte der Me <sub>2</sub> NHSiSiHNMe <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS4-5</b> . . . . .	XXI
105	Die Deformationsdichte der Me <sub>2</sub> NHSnSnHNMe <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS4-5</b> . . . . .	XXII
106	Die Deformationsdichte der L*HGeGeHL*–H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS4-5</b> . . . . .	XXII
107	Die Deformationsdichte der L <sup>†</sup> HGeGeHL <sup>†</sup> –H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS4-5</b> . . . . .	XXIV
108	Die Deformationsdichte der L <sup>†</sup> HSnSnHL <sup>†</sup> –H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS4-5</b> . . . . .	XXV
109	Die Deformationsdichte der MeHGeGeHMe–H <sub>2</sub> -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS4-5</b> . . . . .	XXVI

---

110	Die Deformationsdichte der $\text{Ar}'\text{HGeGeHAr}'\text{-H}_2$ -Bindungsbildung in der Struktur des Übergangszustandes <b>TS4-5</b> . . . . .	XXVII
-----	--	-------

## Tabellenverzeichnis

1	Experimentell bestimmte, angeregte Zustände für $C_2$ . . . . .	34
2	Bindungsdissoziationsenergien und Anregungsenergien für Ethin und $C_2$	36
3	Effektive Bindungsordnung für $C_2$ und Ethin nach Ross. . . . .	38
4	Berechnete elektronische Zustände für $C_2$ . . . . .	40
5	Strukturparameter von $MeGeGeMe$ . . . . .	49
6	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen <b>D1</b> und <b>D2</b> von $MeGeGeMe$ . . . . .	50
7	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen <b>D1</b> und <b>D2</b> von $MeGeGeMe$ . . . . .	51
8	Strukturparameter von $Me_2NGeGeNMe_2$ . . . . .	56
9	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von $Me_2NGeGeNMe_2$ . . . . .	58
10	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von $Me_2NGeGeNMe_2$ . . . . .	62
11	Strukturparameter von $Me_2NSiSiNMe_2$ . . . . .	63
12	EDA-NOCV Ergebnisse der Si–Si-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von $Me_2NSiSiNMe_2$ . . . . .	64
13	EDA-NOCV Ergebnisse der Si–L-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von $Me_2NSiSiNMe_2$ . . . . .	64
14	Strukturparameter von $Me_2NSnSnNMe_2$ . . . . .	69
15	EDA-NOCV Ergebnisse der Sn–Sn-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von $Me_2NSnSnNMe_2$ . . . . .	70
16	EDA-NOCV Ergebnisse der Sn–L-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von $Me_2NSnSnNMe_2$ . . . . .	72
17	Strukturparameter von $Ar'GeGeAr'$ . . . . .	75

18	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> , <b>D2-planar</b> und <b>D2-senkrecht</b> von Ar'GeGeAr'. . . . .	76
19	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von Ar'GeGeAr'. . . . .	77
20	Strukturparameter von L*GeGeL*. . . . .	84
21	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von L*GeGeL*. . . . .	85
22	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von L*GeGeL*. . . . .	87
23	Strukturparameter von L <sup>†</sup> GeGeL <sup>†</sup> . . . . .	91
24	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von L <sup>†</sup> GeGeL <sup>†</sup> . . . . .	92
25	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von L <sup>†</sup> GeGeL <sup>†</sup> . . . . .	94
26	Strukturparameter von L <sup>†</sup> SiSiL <sup>†</sup> . . . . .	97
27	EDA-NOCV Ergebnisse der Si–Si-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von L <sup>†</sup> SiSiL <sup>†</sup> . . . . .	98
28	Strukturparameter von L <sup>†</sup> SnSnL <sup>†</sup> . . . . .	100
29	EDA-NOCV Ergebnisse der Sn–Sn-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von L <sup>†</sup> SnSnL <sup>†</sup> . . . . .	101
30	Berechnete relative Reaktionsenergien der Reaktion von Me <sub>2</sub> NGeGeNMe <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> NSiSiNMe <sub>2</sub> und Me <sub>2</sub> NSnSnNMe <sub>2</sub> mit Wasserstoff. . . . .	111
31	Berechnete relative Reaktionsenergien der Reaktion von L*GeGeL*, L <sup>†</sup> GeGeL <sup>†</sup> und L <sup>†</sup> SnSnL <sup>†</sup> mit Wasserstoff. . . . .	115
32	Berechnete relative Reaktionsenergien der Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff. . . . .	119
33	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS1-2</b> der Reaktion von Me <sub>2</sub> NSiSiNMe <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> NGeGeNMe <sub>2</sub> und Me <sub>2</sub> NSnSnNMe <sub>2</sub> mit Wasserstoff. . . . .	123
34	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS1-2</b> der Reaktion von L*GeGeL*, L <sup>†</sup> GeGeL <sup>†</sup> und L <sup>†</sup> SnSnL <sup>†</sup> mit Wasserstoff. . . . .	126

35	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS1-2</b> der Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff. . . . .	127
36	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS3-6+7</b> der Reaktion von Me <sub>2</sub> NSiSiNMe <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> NGeGeNMe <sub>2</sub> und Me <sub>2</sub> NSnSnNMe <sub>2</sub> mit Wasserstoff. . . . .	131
37	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS3-6+7</b> der Reaktion von L*GeGeL*, L <sup>†</sup> GeGeL <sup>†</sup> und L <sup>†</sup> SnSnL <sup>†</sup> mit Wasserstoff. . . . .	133
38	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS3-6+7</b> der Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff. . . . .	134
39	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS4-5</b> der Reaktion von Me <sub>2</sub> NSiSiNMe <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> NGeGeNMe <sub>2</sub> und Me <sub>2</sub> NSnSnNMe <sub>2</sub> mit Wasserstoff. . . . .	136
40	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS4-5</b> der Reaktion von L*GeGeL*, L <sup>†</sup> GeGeL <sup>†</sup> und L <sup>†</sup> SnSnL <sup>†</sup> mit Wasserstoff. . . . .	137
41	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS4-5</b> der Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff. . . . .	137
42	EDA-NOCV Ergebnisse von <b>TS3-5</b> der Reaktion von MeGeGeMe und Ar'GeGeAr' mit Wasserstoff. . . . .	140
43	Vergleich der berechneten relativen Reaktionsenergien der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Diethylentriamin. . . . .	148
44	Vergleich der berechneten relativen Reaktionsenergien der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Ethylen-Propylen-Triamin. . . . .	150
45	Vergleich der berechneten relativen Reaktionsenergien der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Dipropylentriamin. . . . .	151
46	Berechnete Reaktionsenergien der Reaktion von Guanidinhydrochlorid mit Propylen-Butylen-Triamin. . . . .	152
47	Strukturparameter von PhGeGePh. . . . .	I
48	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–Ge-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von PhGeGePh. . . . .	III
49	EDA-NOCV Ergebnisse der Ge–L-Bindung der Strukturen <b>D1-senkrecht</b> und <b>D2-planar</b> von PhGeGePh. . . . .	IV

50	Vergleich der EDA-NOCV von TPSS und BP86 für <b>TS1-2</b> von Me <sub>2</sub> NGeGeNMe <sub>2</sub> . . . . .	XIII
51	Vergleich der EDA-NOCV von TPSS und BP86 für <b>TS4-5</b> von MeGeGeMe. . . . .	XIII



## Danksagung

Einige Jahre sind seit dem Beginn meiner Promotionszeit nun vergangen und ich habe diese Zeit sehr genossen, auch wenn es sicherlich schwierige Zeiten gab. Das Gelingen einer Doktorarbeit hängt maßgeblich von den Menschen ab, die den Schreibenden während seiner Zeit begleitet haben. Ihnen gebührt besonderer Dank.

Zuvorderst danke ich meinem Doktorvater Prof. Gernot Frenking für die Möglichkeit, diese Arbeit bei ihm anzufertigen sowie die interessanten und abwechslungsreichen Fragestellungen. Zahlreiche Diskussionen und Anregungen haben es mir erlaubt, Probleme immer wieder aus einem neuen Blickwinkel zu betrachten und ein tieferes Verständnis für die Theoretische Chemie im Allgemeinen zu erlangen.

Ich danke Dr. Ralf Tonner für die Übernahme des Zweitgutachtens und für all die fachspezifischen und auch fachfremden Gespräche und Diskussionen, die wir geführt haben. Außerdem danke ich Prof. Carsten von Hänisch und Prof. Wolf-Christian Pilgrim für ihr Mitwirken in der Prüfungskommission.

Ich danke den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Cameron Jones aus Australien, deren experimentelle Arbeiten immer wieder neue Fragen aufwarfen und neue Einblicke in die Reaktivität der Ditetrelene ermöglichten. Außerdem danke ich Prof. Seema Agarwal für die Einführung in die makromolekulare Chemie und die Experimente auf dem Gebiet der Polyguanidine. Auch danken möchte ich der Prof. Herbert Roesky, auch wenn die Ergebnisse unserer Zusammenarbeit leider keinen Einzug in diese Arbeit gefunden haben.

Allen Mitgliedern der Arbeitskreise der Theoretischen Chemie sei für die angenehme Arbeitsatmosphäre gedankt. Besonders hervorzuheben ist Reuti, der durch sein großes Engagement ein so effektives Arbeiten ermöglicht und alle programmiertechnischen Fragen geduldig beantwortet hat. Martin danke ich für das L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Templat. Ihm, Nicole, und Lili sei weiterhin Dank für die angenehme kollegiale Büroatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt Andreas, Marc und Diego für die tollen Erlebnisse und Unternehmungen, auch wenn sie nicht immer direkt mit Chemie zu tun hatten. Phil und Josua sei für die vielen Diskussionen und anregenden Gespräche gedankt.

Ein herzlicher Dank gilt auch meinen Freunden und Kommilitonen. Insbesondere sei hier Jens Rüdiger Stellhorn, Arved Reising und Nicola Reusch gedankt.

Ganz besonderer Dank gebührt meiner Familie. Sie hat mich in den letzten Jahren ideell und organisatorisch unterstützt mir Rückhalt gegeben. Vielen Dank dafür.

Ein Mensch hat mich im Verlaufe dieser Arbeit jedoch in ganz besonderem Maße unterstützt. Meiner Frau Mareile gilt mein ganz besonderer Dank und meine Liebe.

Marburg, Oktober 2015

Markus R. Hermann

# Curriculum Vitae

## Persönliche Informationen

Name        Markus Rainer Hermann  
              geboren in Alsfeld, Deutschland  
E-Mail       mark.hermann@gmx.de

## Wissenschaftlicher Werdegang

30. 06. 2006        **Abitur**, *Albert-Schweitzer-Schule*, Alsfeld, Deutschland.
- 2006 - 2012        **Student**, *Philipps-Universität*, Marburg, Deutschland.
29. 04. 2010        **Bachelor of Science**, *Philipps-Universität*, Marburg, Deutschland.
17. 10. 2011 -  
08. 05. 2012        **Masterarbeit**, *Prof. Dr. G. Frenking, Philipps-Universität*, Marburg, Deutschland.  
Quantenchemische Untersuchungen des  $\pi$ -donorsubstituierten Germanumanalogon des Ethins. Reaktivität und Bindungsverhältnisse.
11. 06. 2012        **Master of Science**, *Philipps-Universität*, Marburg, Deutschland.
- 2012 - 2015        **Doktorand**, *Prof. Dr. G. Frenking, Philipps-Universität*, Marburg, Deutschland.
10. 12. 2015        **Disputation**, *Philipps-Universität*, Marburg, Deutschland.

## Publikationen und Beiträge zu Konferenzen

1. J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8611–8614
2. G. Frenking, M. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5922–5925
3. J. A. Gámez, M. Hermann, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2493–2501

4. T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10199–10203
5. M. Hermann, C. Goedecke, C. Jones, G. Frenking, *Organometallics* **2013**, *32*, 6666–6673
6. M. Hermann, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Erlangen, **2013**
7. K. C. Mondal, H. W. Roesky, B. Dittrich, N. Holzmann et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15990–15993
8. P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. Hermann et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11817–11821
9. T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3028–3031
10. K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, R. R. Aysin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8919–8922
11. K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. W. Roesky, E. Carl et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1770–1773
12. M. Hermann, C. Jones, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6482–6490
13. M. Hermann, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Wien, **2014**
14. M. Hermann, G. Frenking in Book of Abstracts, World Association of Theoretical and Computational Chemists, Santiago de Chile, **2014**
15. N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4089–4094
16. T. J. Hadlington, J. Li, M. Hermann, A. Davey et al., *Organometallics* **2015**, *34*, 3175–3185
17. M. Hermann, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Potsdam, **2015**
18. T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Sci.* **2015**, DOI 10.1039/C5SC03376D